This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

B 454725

Chemical Library
QD
75
.L963
1899

Chemisch-technische

Untersuchungsmethoden.

1002 40

Mit Benutzung der früheren

von Dr. Friedrich Böckmann bearbeiteten Auflagen,

und unter Mitwirkung von

C. Adam, L. Aubry, F. Bernstein, Th. Beckert, C. Bischof, O. Böttcher, C. Councler, K. Dieterich, K. Dümmler, A. Ebertz, C. v. Eckenbrecher, F. Erismann, F. Fischer, E. Gildemeister, R. Gnehm, O. Guttmann, E. Haselhoff, R. Henriques, W. Herzberg, D. Holde, W. Jettel, H. Köhler, E. O. v. Lippmann, J. Messner, C. Meldenhauer, G. S. Neumann, J. Pässler, O. Pfeiffer, O. Pufahl, G. Pulvermacher, H. Rasch, O. Schluttig, C. Schoch, G. Schüle, L. Tietjens, K. Windisch

herausgegeben von

Dr. Georg Lunge,

Professor der technischen Chemie am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.

Dritter Band.

Mit 104 in den Text gedruckten Abbildungen.

Vierte, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1900.

Alle Rechte, insbesondere das der
Uebersetzung in fremde Sprachen vorbehalten.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.

Inhalts-Verzeichniss.

Seite

Inhaltsverzeichniss III

Verzeichniss der Mitarbeiter XXI

Mineralöle (Rohpetroleum, Benzin, Leuchtpetroleum, Putzöle, Gasöl und Braunkohlentheer), **Paraffin und Ceresin.** Von Dr. D. Holde, Abtheilungsvorsteher, kgl. mechanisch-technische Versuchsanstalt Charlottenburg 1

Litteratur 1

A. Rohpetroleum 2

I. Spec. Gewicht 2. II. Wassergehalt 2. III. Mechanische Verunreinigungen 3. IV. Ausbeute an Benzin, Leuchtpetroleum, Schmieröl etc. a) für den Fabriksbetrieb 3. Destillationsprobe 3; b) für zoll- und handelstechnische Zwecke 4. Englers Destillationsapparat 4. Neuer Apparat 5. V. Entflammbarkeit 7. VI. Pech- und Asphaltgehalt a) qualitative Nachweisung 7, b) quantitative Bestimmung 8. VII. Paraffingehalt 9. VIII. Verdampfungswärme 10.

B. Benzin 12

I. Spec. Gewicht 12. II. Verdampfungsprobe 12. III. Fraktionirte Destillation: a) Fabrikskontrolldestillation 13. b) Fraktionirte Destillation für zollamtliche Zwecke 13. IV. Entflammbarkeit 14. V. Prüfung auf aromatische Kohlenwasserstoffe 14. VI. Raffinationsgrad 15. VII. Löslichkeit in absolutem Alkohol 15.

C. Leuchtpetroleum 16

I. Aeussere Erscheinungen 16. Kolorimeter von Schmidt und Haensch 16. II. Spec. Gewicht 17. III. Viskosität und Erstarrungspunkt 17. IV. Flammpunkt 18. Abel's Petroleumprober 18. V. Brennpunkt 20. VI. Fraktionirte Destillation 20. VII. Schwefelgehalt 21. Apparat von Engler 21. VIII. Raffinationsprobe 23. IX. Brennprobe und Leuchtwerthbestimmung 23. X. Löslichkeit in absolutem Alkohol 25.

D. Putzöle aus Rohpetroleum 25

E. Gasöle aus Rohpetroleum 26

Wernecke's Apparat zur Bestimmung der Gasausbeute 26.

F. Paraffinmassen aus Rohpetroleum 29

G. Theer- und pechartige Rückstände der Mineralöldestillation . . 30

H. Feste Bitumina (Braunkohle, Schiefer, Torf) 32

Seite

I. Rohtheer aus Braunkohle 33
K. Oele aus Braunkohlen- und Schiefertheer 34
L. Paraffinmassen etc. aus Braunkohlentheer 35
M. Ozokerit und Ceresin 36
Untersuchung der Schmiermittel. Von Dr. D. Holde 38
Aufzählung der Schmiermittel 38.
A. Mineralöle 40
I. Aeussere Erscheinungen 40. II. Flüssigkeitsgrad 41. Engler's Viskosimeter 43. III. Verhalten in der Kälte (Gefriervermögen) 49. IV. Verdampfbarkeit und Feuergefährlichkeit 54. Apparat von Pensky-Martens zur Flammpunktsbestimmung 56. Andere Methoden 58. V. Optische Prüfungen 62. VI. Ausdehnungskoëfficienten und spec. Gewicht 63. VII. Säuregehalt und freies Alkali 63. VIII. Gehalt an Harz 66. IX. Verharzungsvermögen in dünner Schicht 67. X. Angriffsvermögen auf Lagermetalle 67. XI. Gehalt an Wasser 68. XII. Asche 69. XIII. Gehalt an Seife 69. XIV. Gehalt an fettem Oel 71. XV. Gehalt an fremden, unverseifbaren Oelen 73. XVI. Gehalt an Kautschuk 74. XVII. Gehalt an Entscheinungsmitteln und Parfümirungsstoffen 75. XVIII. Gehalt an Leim 76. XIX. Suspendirte Stoffe 77. XX. Gehalt an Asphalt, Pech und Paraffin 77. XXI. Gehalt an Ceresin 78. XXII. Raffinationsgrad 78.
B. Fette Oele 78
C. Mischungen von fetten Oelen und Mineralölen 79
D. Konsistente Schmiermittel 79
E. Emulgirbare Mineralöle 83
F. Kautschuköle 85
G. Mischungen von Graphit mit Talg, Ceresin etc. 85
Die Bestimmung der Ausdehnungskoëfficienten für beliebige Arten von Oelen und Fetten 85.
Oele und Fette. Von Dr. Rob. Henriques, Berlin 88
A. Die quantitativen Reaktionen 88
1. Ermittelung der Hehner'schen Zahl 89. 2. Bestimmung der Säurezahl 90. 3. Bestimmung der Verseifungszahl 92. a) Warme Verseifung nach Köttsdorfer 92. b) Kalte Verseifung nach Henriques 93. 3a. Bestimmung der Aetherzahl 94. 4. Bestimmung der Hübl'schen Jodzahl 94. 5. Bestimmung der Acetylzahl 97. a) Nach Benedikt und Ulscher 97. b) Nach Lewkowitsch 98. 6. Bestimmung der flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren (Reichert-Meissl'sche Zahl) 99.
B. Physikalische Methoden 100
1. Bestimmung des spec. Gewichtes 100. 2. des Schmelz- und Erstarrungspunktes 102. 3. des Brechungsvermögens 103 (Refraktometer). 4. der Polarisation und des Flüssigkeitsgrades 109. 5. Geruch und Geschmack 109.

Seite

C. Qualitative Reaktionen 109
Schwefelsäurereaktion. Salpetersäurereaktion. Baudouin'sche Reaktion. Bechi-Reaktion 110. Halphen'sche Reaktion. Cholesterin-Reaktion. Elaidin-Reaktion. Arachinsäure-Nachweis 111.

D. Löslichkeits- und Erwärmungsproben 112

E. Bestimmung einzelner Bestandtheile 113
Stickstoff, Schwefel, Chlor 113. Glycerin 114. Unverseifbares 114. Neutralfett und freie Fettsäuren 115. Feste und flüssige Säuren 115.

F. Bestimmung fremder Bestandtheile 116
Wasser 116. Anorgan. Bestandtheile, Nichtfette, Mineralsäuren, Seife 117. Unverseifbare Oele 118. Harz 120.

G. Untersuchung der flüssigen Fette 121

H. Untersuchung der festen Fette 124

Specielle Methoden der Oel- und Fettindustrie. Von Dr. Rob. Henriques 129

I. Oelsaaten, Oelkuchen, Rohfette etc. 129

II. Seife 130
Durchschnittsmuster 131. Wasser 131. Anorgan. Füllmittel 132. Gesammtfett und Gesammtalkali 133. Freies Alkali und freie Fettsäure 136. Neutralfett 136. Organische Zusatzstoffe 137. Prüfung der Fettsäuren 138.

III. Kerzenmaterialien 140
1. Stearinkerzen. A. Rohmaterialien 140. Unverseifbares 140. Erstarrungspunkt 141. Freie Fettsäuren 143. Ausbeute an Fettsäuren 143, an Glycerin 143. a) Methode von Benedikt und Szigmondy 144; b) von Legler und Hehner 145. B. Ueberwachung des Verseifungsprocesses und Prüfung der Endprodukte 146.
2. Wachskerzen 148. Bienenwachs 148. Verfälschungen desselben 150.
3. Paraffinkerzen 152.
4. Ceresin 154.

IV. Glycerin 156
Qualitative Untersuchung 157. Quantitative Bestimmung der Fremdkörper 158. Gehaltsbestimmung von Glycerin 159. Spec. Gewicht von Glycerinlösungen 160. Brechungsindices von Glycerinlösungen 161. Chemische Methoden 162. Dynamitglycerin 163.

V. Türkischrothöl 164

VI. Firnisse und Lacke 167

Die Untersuchung der Harze, Balsame und Gummiharze. Von Dr. Karl Dieterich, Helfenberg 174
Allgemeines 174.

I. Methoden 177
Säurezahl 178. Esterzahl 180. Verseifungszahl 180. Wasser, Asche, Löslichkeit 182. Spec. Gewicht 183. Specielle Bestimmungen

Seite

(Cinnameïn etc.) 183. Identitätsreaktionen 184. Acetyl-, Carbonyl- und Methylzahlen 184. Untersuchung der Harzsäuren und Harzalkohole 185. Qualitative Reaktionen 186.

II. Grenzwerthe und Anforderungen 186

A. Balsame 186. B. Harze 187. C. Gummiharze 191.

Drogen und galenische Präparate. Von Dr. Karl Dieterich, Helfenberg 193

Allgemeines 193.

I. Drogen 194

Catechu (Gambir) 194. Catechu (Pegu) 195. Kolanüsse 195. Opium 197. Mutterkorn 198. Senfsamen 198. Vegetabilien: A. Blätter 199. Foliae Belladonnae, F. Digitalis 200. F. Cocae 202. B. Blüthen 202. C. Früchte 203. D. Kräuter 203. E. Rinden: Chinarinde 204. F. Wurzeln 205. G. Wurzelstöcke 207.

II. Galenische Präparate 207

Papiere 208. Pflaster 209. Fluidextrakte 210. Dicke und trockene Extrakte 212. Tinkturen 215. Salben und Pasten 218.

Kautschuk und Kautschukwaaren. Von Dr. Rob. Henriques, Berlin . 220

A. Rohkautschuk und vulkanisirter Kautschuk 220

B. Analyse der Kautschukwaaren 223

I. Durchschnittsmuster. II. Anorganische Füllmittel 225. 1. Aschenbestimmung und qualitative Analyse der mineralischen Bestandtheile 225. 2. Bestimmung des Gesammtschwefels und der mineralischen Einzelbestandtheile 226. 3. Kohlensäure 228. 4. An Metalle gebundener Schwefel 228. III. Bestimmung der löslichen organischen Füllmittel. Die Kautschuksurrogate (Faktis) 229. 1. Qualitative Prüfung auf Faktis 230. 2. Quantitative Bestimmung von Faktis, fetten Oelen und gebundenem Schwefel 231. 3. Faktisbestimmung in unvulkanisirten Kautschukmischungen 234. 4. Modifikationen der Methoden sub 2 und 3 234. 5. Bestimmung von Chlor 235. 6. Bestimmung von unverseifbaren Oelen (Mineralöle, Harzöle, Ceresin, Paraffin) 236. 7. Bestimmung von Asphalt und Theer 237. 8. Bestimmung von Kolophonium 237. 9. Bestimmung der Kutschuksubstanz 237. 10. Bestimmung von Kienruss 238. IV. Bestimmung unlöslicher organischer Fremdkörper 239. V. Analyse von Kautschukstoffen 241. VI. Analyse von Kautschuklösungen und Pasten 241.

C. Prüfung der Rohmaterialien 242

1. Goldschwefel 242. 2. Zinnober. 3. Schwefelchlorür. 4. Benzin 243.

D. Chemische, physikalische und mechanische Prüfung der Kautschukwaaren 244

1. Bestimmung des spec. Gewichtes 244. 2. Verhalten zu verdünnten Säuren 245. 3. Verhalten beim Erwärmen 246. 4. Verhalten gegen überhitzten Wasserdampf 246. 5. Reissfestigkeit und Trag-

Seite

modul 246. 6. Verhalten gegen hohen Druck, Stosswirkung, Isolirfähigkeit, Durchschlagsfestigkeit 248.

Anhang: Guttapercha 248

Aetherische Oele. Von Dr. E. Gildemeister, Leipzig 252

Physikalische Prüfung 252. Ermittelung der physikalischen Konstanten: Spec. Gewicht, Optisches Drehungsvermögen, Löslichkeit 253. Erstarrungspunkt 254. Fraktionirte Destillation 255.

Chemische Untersuchungsmethoden 256. Bestimmung des Gehaltes an Estern durch Verseifung 256. Bestimmung des Gehaltes an freien Alkoholen durch Acetylirung 257. Aldehydbestimmung 258. Phenolbestimmung 259. Eugenolbestimmung 260. Phenolbestimmung nach Schryver 262. Isosulfocyanallyl in Senföl 263. Nachweis und Bestimmung von Blausäure 264. Nachweis von Chlor 265, von Spiritus 265, von fettem Oel 266, von Mineralöl 266, von Terpentinöl 267.

Rohstoffe, Erzeugnisse und Hilfsprodukte der Zuckerfabrikation. Von Dr. Edmund O. von Lippmann und Dr. Georg Pulvermacher, Halle a. d. S. 268

I. Die Zuckerrübe 268

Durchschnittsproben 268. A. Bestimmung des Zuckergehaltes 270. Polarisation 270. Alkoholische Extraktion 270. Digestionsmethoden 274. a) Kalte alkoholische Stammer'sche Alkoholbreipolarisation 275. b) Warme alkoholische Digestion nach Rapp-Degener 276. c) Warme wässerige Digestion nach Pellet 277. Krüger's Apparat für Rübenuntersuchung 278.

B. Bestimmung des Mark- bezw. Saftgehaltes 279.

C. Bestimmung des Invertzuckers 281. a) Gewichtsanalytische Bestimmung geringer Mengen Invertzucker (0,05—0,1 %) neben Rohrzucker 283. b) Gewichtsanalytische Bestimmung grösserer Mengen Invertzucker neben Rohrzucker 286. c) Gewichtsanalytische Inversionsmethode 288. d) Maassanalytische Bestimmung des Invertzuckers 290.

D. Zuckerrübensamen 292.

II. Rübensäfte, Dünnsäfte und die bei der Saftarbeit in Betracht kommenden Produkte 293

1. Rübensaft, Dünnsaft 293. Vorbereitung 293.

A. Bestimmung des spec. Gewichtes 294. Saccharometer 294. Umrechnung auf 17,5° C. 295.

B. Bestimmung des Zuckergehaltes 296. 1. Gewichtsmethode, Vergleich zwischen Gewichtsprocenten nach Brix, spec. Gewicht und Graden Baumé 297. 2. Maassmethode 303. Tafel zur Vergleichung der Brix-Grade mit den Graden des Soleil-Scheibler'schen Polarimeters 304.

C. Bestimmung des Wasser- und Nichtzuckergehaltes; Reinheitsquotient 310.

Seite

D. Bestimmung des Aschengehaltes 312.
E. Bestimmung des Invertzuckergehaltes 313.
F. Bestimmung der Alkalität 314.
G. Bestimmung der Farbe 315.
2. Absüsswässer 315.
3. Ausgelaugte Schnitzel 316.
4. Pressschlamm, Scheideschlamm 317.

III. Dicksäfte, Syrupe 318
A. Spec. Gewicht 318.
B. Zuckergehalt 318. Rohrzucker 319. Tabellen zur Berechnung der Inversionspolarisation 320. Bestimmung der Raffinose 322. Farbe, Alkalität 325.

IV. Füllmassen 326
Trockensubstanz, spec. Gewicht 326. Zucker, Wasser, Asche, Alkalität, Farbe 327. Bestimmung des Gehaltes an Krystallen 328.

V. Zucker (Rohzucker, raffinirte Zucker, Nachprodukte) 330
Zuckergehalt 330. Wasser, Asche, Invertzucker 331. Raffinose 331. Farbe, Alkalität, Schweflige Säure, Gehalt an Krystallen 332. Berechnung des Rendements 333.

VI. Melasse, Abläufe 333
Spec. Gewicht 333. Zuckergehalt 335. Wasser- bezw. Nichtzuckergehalt 335. Asche, Invertzucker, Raffinose, Farbe 336. Alkalität 337.

VII. Produkte der Verarbeitung von Melasse 337
A. Kalksaccharat und dessen Abfalllauge 337. 1. Kalksaccharat 337. 2. Abfalllauge 339.
B. Strontianit und Produkte des Strontianverfahrens. 1. Strontianit 340. 2. Glühmasse 341. Rückstände derselben 342. 3. Weisses Salz, braunes Salz, Schleudersalz, Saccharat 342. 4. Schlempekohle 343. (Verschiedene Kalisalze 344. Natriumkarbonat 345.)
C. Osmosewässer 345.
D. Melassenfutter 346. Zuckergehalt 346. Fett, Stickstoff 347.

VIII. Hilfsstoffe 348
A. Knochenkohle 348. Wasser, Kohlenstoff, Sand, Thon 348. Calciumkarbonat 348. Scheibler's Apparat 348. Calciumsulfat. Sulfid, Organische Stoffe 351. Zucker, Phosphorsäure 352.
B. Strontianit etc. 352.
C. Kalkstein 352.
D. Scheidekalk (gebrannter Kalk) 352.
E. Wasser 353.
F. Soda, Salzsäure, Schwefelsäure 353.
G. Saturationsgas; Kesselgase 353. 1. Saturationsgas 353. 2. Kesselgase 355.
H. Brenn- und Heizstoffe 355.

IX. Produkte der Rohrzuckerindustrie 355

Seite

1. Das Zuckerrohr 356. Bestimmung des Zuckergehaltes 356. 2. Fabrikationsprodukte 358. Polarisation 359. Reinheitsquotient 360. Bestimmung des reducirenden Zuckers 362.

Stärke. Von Prof. Dr. C. von Eckenbrecher, Berlin 367

A. Untersuchung des Rohmaterials 367

1. Quantitative Bestimmung des Stärkemehls durch Auswaschen des Rohmaterials 368; 2. auf chemischem Wege 368. Inversion der Stärke in Dextrose 369. 3. Bestimmung des Stärkegehaltes (Stärkewerthes) durch Ermittelung des spec. Gewichtes (bei Kartoffeln) 370.

B. Untersuchung der Stärke 377

Mikroskopische Unterscheidung der Stärkearten 378. Bestimmung des Wassergehaltes der Stärke durch Trocknen 382; auf aräometrischem Wege 383; nach Saare 384. Fekulometer von Bloch 385. Prüfung auf Säure 386. Bestimmung der Klebfähigkeit 387. Verunreinigungen und Verfälschungen des Stärkemehls 387.

C. Untersuchung der Abfallprodukte (Pülpe) 388

D. Untersuchung der Hilfsrohstoffe 389

Spiritus. Von Dr. A. Ebertz, Hohenheim 390

I. Untersuchungen des Wassers 390

II. Untersuchung der Rohmaterialien 391

A. Stärkemehlhaltige Stoffe 391

α) Bestimmung des Stärkemehls. 1. durch Inversion mit Salzsäure 391. 2. unter Anwendung von Diastase 392. 3. unter Mitwirkung des Hochdrucks 392. Vorbereitung der Materialien für diese Bestimmungen 393. β. Bestimmung sonstiger Bestandtheile 393.

B. Zuckerhaltige Rohmaterialien 394

1. Zuckerrüben 394. 2. Melasse. α) Bestimmung des Zuckers 394. β) Prüfung auf Gährfähigkeit 395.

C. Seltnere Rohstoffe 396

III. Untersuchung der zur Malzbereitung dienenden Materialien (speciell der Gerste) und des Malzes 397

a) Getreide 397. b) Grünmalz 398. 1. Bestimmung der verflüssigenden und verzuckernden Kraft des Malzes 398. 2. Bestimmung der Säure 401. 3. Wasserbestimmung 402. c) Darrmalz 402.

IV. Untersuchung der Maischen 402

A. Untersuchung der verzuckerten (süssen) Maische 402. a) Qualitative Prüfung 1. mittelst Jodlösung 404. 2. Auf unaufgeschlossene Stärke 405. b) Quantitative Prüfung. 1. Auf unaufgeschlossene Stärke 404. 2. Saccharometrische Prüfung 405. Balling's Saccharometer 405. 3. Bestimmung von Maltose und Dextrin 407. 4. Bestimmung der Säure 409.

Seite

B. Untersuchung der vergohrenen (reifen) Maische 409. a) Qualitative Prüfung. 1. Auf Diastase 409. 2. Mikroskopische Untersuchung 410. b) Quantitative Untersuchung. 1. saccharometrische Prüfung zur Bestimmung des Vergährungsgrades 411. 2. Bestimmung von Maltose und Dextrin 413. 3. Der Säure 413. 4. Des Alkohols 413. 5. Des Trebergehaltes 414. 6. Stickstoffgehalt und Stickstoffumsatz 415.

C. Untersuchung der vergohrenen Melassemaischen . . . 415

V. Untersuchung des Hefengutes und der reifen Hefe 416

Hefengut 416. Reife Hefe 416. Mikroskopische Untersuchung 417. Hefezählung 417.

VI. Presshefe 418

Beimischung von Bierhefe 418. Bestimmung der Gähr- und Triebkraft 419.

VII. Untersuchung des Lutters und der Schlempe 421

VIII. Alkoholometrie 421

IX. Untersuchung des Rohspiritus und des rektificirten Spiritus auf Reinheit 422

X. Untersuchung der Denaturirungsmittel 422

Holzgeist 423. Pyredinbasen 424. Thieröl 425. Terpentinöl 425. Aether, Schellacklösung, Lavendelöl, Rosmarinöl 426.

XI. Anleitung zur Prüfung des Fuselöls 427

XII. Methoden zur Bestimmung der Zuckerarten 428

Bereitung der Lösungen 428. 1. Bestimmung der Dextrose 429, 2. der Maltose 431, 3. des Invertzuckers 432, 4. der Lävulose 433.

Branntwein und Liköre. Von Dr. G. Schüle, Hohenheim 434

Allgemeines 434. Bestimmung 1. des spec. Gewichtes 435, 2. des Alkohols 435, 3. von Extrakt und Asche 436, 4. der freien Säuren 437, Gesammtsäure 438, einzelne flüchtige Säuren 438, 5. von Zucker 440, 6. von Fuselöl 442, Röse'sche Methode 442. Bestimmung des spec. Gewichtes 444. Verdünnung des Branntweins auf 30 Volumprocente 445. Ausschütteln mit Chloroform 446. Andere Methoden: Traube's kapillarimetrische und stalagmometrische Methode 451. Verfahren von Marquardt 451, von Beckmann und Brüggemann 452. 7. Bestimmung der Gesammtester 452, 8. Prüfung auf Aldehyd 453, 9. auf Furfurol 453, 10. Fremde Farbstoffe 453, 11. Nachweis von Denaturirungsmitteln 455, Pyridin 455, Methylalkohol 456, 12. von renaturirtem Spiritus 456, 13. Branntweinschärfen und Essenzen 456, 14. Unterscheidung und Beurtheilung der einzelnen Branntweinsorten 458.

Essig. Von Dr. G. Schüle, Hohenheim 461

Allgemeines 461. 1. Bestimmung des spec. Gewichtes 462, 2. der Gesammtsäure 462, freie Mineralsäuren 462, fremde organische

Seite

Säuren 463, 3. des Alkohols 464, 4. Aldehyd. 5. Extract und Asche. 6. Scharfe Pflanzenstoffe. 7. Giftige Metalle 465. 8. Künstliche Färbung. 9. Konservirungsmittel. 10. Unterscheidung der einzelnen Essigsorten 466. 11. Beurtheilung des Essigs 468.

Die Untersuchung des Weines. Von Dr. Karl Windisch, Geisenheim 469
Vorbemerkung 469.

I. Die Untersuchung des Weines 470

A. Vorschriften für das Entnehmen, Bezeichnen, Aufbewahren und Einsenden von Wein zum Zwecke der chemischen Untersuchung, sowie Bemerkungen allgemeinen Inhaltes 470

Aufzählung der Prüfungen 470.

B. Ausführung der Untersuchungen 472

a) Die vom Bundesrath vorgeschriebenen Untersuchungen. 1. Bestimmung des specifischen Gewichtes 472, 2. des Alkohols 472, 3. der Extraktstoffe 473, 4. der Mineralbestandtheile 476, 5. der Schwefelsäure in Rothweinen 476, 6. der freien Säuren (Gesammtsäure) 477, 7. der flüchtigen Säuren 477, 8. der nichtflüchtigen Säuren 478, 9. des Glycerins 478, 10. des Zuckers 479. Vorbereitung 480. Bestimmung des Invertzuckers 481, des Rohrzuckers 482. 11. Polarisation 483. 12. Nachweis des unreinen Stärkezuckers durch Polarisation 484. 13. Nachweis fremder Farbstoffe in Rothweinen 486. a) Theerfarbstoffe 487. b) Pflanzenfarbstoffe 488. 14. Bestimmung der Gesammtweinsteinsäure, der freien Weinsteinsäure, des Weinsteines und der an alkalische Erden gebundenen Weinsteinsäure 489. a) Gesammtweinsteinsäure 489, b) freie Weinsteinsäure 489, c) Weinstein 490, d) an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure 490. 15. Schwefelsäure in Weissweinen 492. 16. Schweflige Säure 492. 17. Saccharin 494. 18. Salicylsäure 495. 19. Arabischer Gummi und Dextrin 496. 20. Gerbstoffe 496. 21. Chlor 497. 22. Phosphorsäure 497. 23. Salpetersäure 498. 24. und 25. Baryum und Strontium 499. 26. Kupfer 499.

b) Untersuchungsverfahren, für die der Bundesrath keine Vorschriften erlassen hat 500. 27. Nachweis fremder Farbstoffe in Weissweinen 500. 28. Aepfelsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure 500. 29. Milchsäure 501. 30. Gesammtester 501. 31. Flüchtige Ester 502. 32. Fettsäuren, Ester derselben, Fuselöl 502. 33. Aldehyd 502. 34. Dextrose und Lävulose in Mosten und Süssweinen 502. 35. Mannit 503. 36. Inosit 503. 37. Dulcin 504. 38. Abrastol 505. 39. Stickstoff 505. 40. Borsäure 505. 41. Fluor 507. 42. Schwefelwasser-

Seite

stoff 507. 43. Kalk, Magnesia, Alkalien, Kieselsäure, Eisen, Thonerde, Mangan, Schwermetalle, Arsen 507.

II. Beurtheilung des Weines auf Grund der chemischen Untersuchung 508

A. Beurtheilung unter Zugrundelegung des Weingesetzes vom 20. April 1892 508

1. Lösliche Aluminiumsalze 509. 2. Baryum- und Strontiumverbindungen 509. 3. Borsäure 509. 4. Glycerin 509. 5. Kermesbeeren 510. 6. Magnesiumverbindungen 510. 7. Salicylsäure 510. 8. Unreiner (Amylalkohol enthaltender) Sprit 510. 9. Unreiner Stärkezucker 511. 10. Theerfarbstoffe 511. 11. Schwefelsäure 511. 12. Zusatz von Alkohol zu Wein 511. 13. Gallisirter Wein 512. Extraktgehalt 513. Erkennung gallisirter Weine 515. 14. Tresterwein (petiotisirter Wein) 516. 15. Hefenwein 517. 16. Rosinenwein 517. 17. Zusatz von Saccharin und anderen künstlichen Süssstoffen 517. 18. Zusatz von Säuren oder säurehaltigen Körpern 517. 19. Zusatz von Bouquetstoffen 520, 20. von Gummi, Dextrin etc. 520.

B. Beurtheilung des Weines ausserhalb des Rahmens des Weingesetzes vom 20. April 1892 520

21. Flüchtige Säuren 520. 22. Fremde Pflanzenstoffe (ausser Kermesbeeren) 522. 23. Schweflige Säure 522. 24. Chlor (Kochsalz) 522. 25. Phosphorsäure 523. 26. Milchsäure 523. 27. Mannit 523. 28. Abrastol, Fluorverbindungen, andere Konservirungsmittel 523. 29. Stickstoff 523. 30. Schwefelwasserstoff 523. 31. Kalk 524. 32. Kali 524. 33. Natron 524.

C. Beurtheilung der Süssweine 524

Anhang. Obst- und Beerenweine 527. Schaumweine 527.

Tafel I. Alkoholtafel nach K. Windisch 528.

Tafel II. Extrakttafel nach K. Windisch 529.

Bier. Von Prof. L. Aubry, München 532

Bereitung des Bieres 532.

Rohmaterialien 533

Wasser 533. Hopfen 534. Untersuchung 535. Bestimmung des Hopfengerbstoffes 536, der Hopfenharze 537, der Bitterstoffe 538. Asche, Konservirungsmittel 538. Hopfenextrakt 538. Gerste 539. Korngewicht 539. Keimfähigkeit 539. Mehligkeit, Wassergehalt, Stickstoffgehalt 541. Mineralstoffe, Schwefelung, Stärkemehl 542. Malz 542. Mechanische Untersuchung 543. Mehligkeit 543. Extraktbestimmung 544. Farbe der Würze 546. Betriebswürze 547. Bier 547. Alkohol 547. Extrakt, Vergährungsgrad, Zuckergehalt 548, Dextrin, Stickstoffhaltige Verbindungen, Säuregehalt, Kohlensäure 549. Asche, Viskosität 550. Glycerin 551. Kon-

Seite

servirungsmittel: Schweflige Säure, Salicylsäure, Borsäure 551. Fluor, Neutralisationsmittel 552. Hopfensurrogate, Alkaloide, Bitterstoffe, Zuckercouleur, Süssholz 553. Süssstoffe 554. Neben- und Abfallstoffe 554. Brauerpech 555.

Untersuchung gerbsäurehaltiger Pflanzenstoffe. Von Prof. Dr. C. Councler, München . . . . . 560.

Vorbemerkung über Gerbstoffbestimmungen 560. Hautpulver 561.

A. Aeltere Methoden der Gerbstoffbestimmung . . . . . 563.

I. Löwenthal'sche Methode, verbessert durch v. Schroeder 563. Extraktionsapparate 566.

II. Gewichtsanalytische Methoden 568. a) Aelteres Verfahren der Wiener Versuchsstation 568. b) Gewichtsanalytisches Verfahren von Schröder's 572.

III. Die aräometrische (Spindel-) Methode 573.

B. Neuestes vereinbartes Verfahren nach den Beschlüssen der internationalen Konferenz für Lederindustrie . . . . . 574.

I. Probenahme von ganzen Waarenposten 575.

II. Vorbereitung der Proben für die Analyse 576.

III. Herstellung des Auszuges 577.

IV. Bestimmung der gerbenden Stoffe und Nichtgerbstoffe 579.

Leder. Von Dr. Joh. Paessler, Freiberg i. S. . . . . 584.

Hilfsstoffe der Gerberei 584. Wasser 584. Aetzkalk, Schwefelnatrium 585. Schwefelarsenverbindungen 586.

Gerbmaterialien und Gerbextrakte 586. Japantalg (Fischtalg), Thran 587. Moëllon, Degras 591. Künstliche Degras 594. Alaun, schwefelsaure Thonerde, konservirte Eidotter 596.

Kontrolle beim Gerbereibetriebe 597. Brühenmesser 597. Gerbstoffbestimmung in Brühen 597. Säurebestimmung in Brühen 598. Verfahren von Procter 598, von Kohnstein und Simand 598, von Koch 600, von Simand 601.

Untersuchung von Leder 602. Lohgares Leder 603. Wasser 603. Asche, Fettgehalt 604. Auswaschverlust 604. Hautsubstanz und gebundener Gerbstoff 605. Zuckergehalt 606. Schwefelsäure, Kalk, specifisches Gewicht 608. Durchgerbung 609. Haltbarkeit 609. Wasseraufnahme 610. Sämischleder 610.

Papier. Von Abtheilungs-Vorsteher W. Herzberg, Charlottenburg . . 611.

1. Bestimmung des Aschengehaltes 611. 2. Mikroskopische Prüfung der im Papier enthaltenen Faserstoffe 612. 3. Makroskopische Bestimmung des Holzschliffes 616. 4. Bestimmung der Leimfestigkeit 616. Litteratur 618.

Tinte. Von Direktor O. Schluttig und Dr. G. S. Neumann, Loschwitz-Dresden . . . . . 619.

I. Uebersicht der Tintensorten . . . . . 619.

Allgemeines 619.

Seite

1. Uebersicht nach der Beschaffenheit 620.
2. Uebersicht nach dem Zwecke 622. Normaltinten 623. Grundsätze für amtliche Tintenprüfung 624. Beurtheilung des Werthes einer Tinte. Anforderungen an Normaltinten 625. Eisengallustinten 626.

2. Prüfung 629

I. Qualitative Untersuchung 629. Streifenmethode 630. Diagnostische Reaktionen 633. Reaktionen verschiedener Gruppen von Tinten 635.

II. Prüfung der Normaltinten. A. Eisengallustinten 641. 1. Prüfung auf Schwarzwerden oder Nachdunkeln der Schriftzüge 641. 2. Prüfung auf Haltbarkeit im Glase 646. B. Tinten der Klasse II 649. Kopirfähigkeit 649. Identitätsnachweis 650. Abgeänderte Tinten-Normalien 651.

Organische Präparate. Von Dr. J. Messner, Darmstadt 652

Acetanilid 652. Aceton 653. Aethyläther 655. Aethylbromid 657. Aethylbutyrat (Ananasäther) 657. Aldehyd 658. Ameisensäure 660. Amylacetat (Birnäther, Pear Oil) 661. Amylnitrit 662. Atropin 663. Benzaldehyd 665. Bittermandelöl 667. Benzoësäure 667. Brenzkatechin 669. Bromoform 670. Chinin 671. Chloralhydrat 674. Chloroform 675. Citronensäure 676. Cocainhydrochlorid 677. Essigäther 679. Essigsäure 680. Tabelle der spec. Gewichte 682. Formaldehyd 681. Gallussäure 686. Gelatine 687. Hydrochinon 688. Jodoform 688. Kampher 689. Kaseïn 690. Methylalkohol 691. Milchsäure 695. Morphin 697. α-Naphtol 698. β-Naphtol 699. Oxalsäure 700. Paraldehyd 701. Phenacetin 702. Pthalsäure 703. Pyrogallol 704. Resorcin 704. Saccharin 705. Salicylsäure 708. Salol 710. Santonin 710. Schwefelkohlenstoff 711. Strychnin 712. Sulfanilsäure 712. Sulfonal 714. Tannin 714. Traubenzucker 715. Thymol 718. Vanillin 719. Zimmtsäure 721.

Die Weinsäure-Industrie. Von Dr. Hermann Rasch, Berlin 722

Rohmaterialien 722. Weinhefe 722. Rohweinstein 723.

A. Untersuchung der Rohmaterialien 723. 1. Bitartrat-Bestimmung 724. 2. Gesammt-Weinsäure 725. Methode von Goldenberg, Géromont & Co. 726. 3. Andere Bestimmungen 729. Verunreinigungen, Gährprobe 729. Hilfsmaterialien 729.

B. Betriebskontrolle 730.

C. Endprodukte 731. Weinsäure 731. Weinstein, Seignettesalz, Brechweinstein 732.

Die Citronensäurefabrikation. Von Dr. Hermann Rasch, Berlin . . 733

I. Rohmaterial 733. Citronensaft 733.

Seite

II. Betriebskontrolle 735.
III. Endprodukt 735.

Organische Farbstoffe. Von Prof. Dr. R. Gnehm, Zürich 737
I. **Künstliche organische Farbstoffe** 737
Erste Abtheilung. Die in Theerfarbenfabrikation zur Verwendung kommenden Rohprodukte und Halbfabrikate 737
A. Rohprodukte aus dem Steinkohlentheer 737
Einleitung 737. 1. Benzol 737. 2. Toluol 740. 3. Xylol 740. 4. Naphtalin 741. 5. Anthracen 741. 6. Nitrobenzol 742. 7. Nitrotoluol 743. 8. Nitronaphtalin 743. 9. Dinitrobenzol 744. 10. Dinitrotoluol 744. 11. Anilinöl 744. a) Anilin 745. b) Toluidin 747. c) Xylidin 748. Technische Anilinöle 749. Blauanilin 751. Rothanilin 753. Bestimmung des Anilins und der Toluidine 755. Fuchsinéchappés 757. Technische Toluidine 757. 12. Xylidin 760. 13. Pseudocümidin 761. 14. Methylanilin 761. Monomethylanilin 761. Dimethylanilin 761. 15. Aethylanilin 764. 16. Diphenylamin 766. 17. Methyldiphenylamin 766. 18. Naphtylamin 767. 19. Naphtylphenylamin 768. 20. Phenylendiamin 768. 21. Benzidin, Tolidin, Dianisidin 769. 22. Nitranilin 770. 23. Phenol (Karbolsäure) 771. 24. Kresol (Kresylalkohol) 772. 25. Naphtol 772. 26. Resorcin 775. 27. Sulfanilsäure 776. 28. Naphtionsäure 777. 29. Benzylchlorid 780. 30. Benzalchlorid 781. 31. Benzotrichlorid 781. 32. Benzaldehyd (Bittermandelöl) 781. 33. Benzoësäure 782. 34. Salicylsäure 783. 35. Gallussäure 783. 36. Phtalsäure und Phtalsäureanhydrid 784. 37. Anthrachinon 785.
B. Sonstige Rohprodukte 786
1. Methylalkohol (Holzgeist) 786. 2. Chlormethyl 790. 3. Brommethyl 790. 4. Jodmethyl 790. 5. Bromäthyl 791. 6. Jodäthyl 791. 7. Essigsäure 791. 8. Oxalsäure 793. 9. Formaldehyd 794. Quantitative Bestimmung wässeriger Formaldehydlösungen 797. 10. Phosgen 802. 11. Jod 802. 12. Brom 802. 13. Zinkstaub 803. 14. Chlorzink 804. 15. Eisenchlorid 805. 16. Bleisuperoxyd 806. 17. Zinnchlorür (Zinnsalz) 806. 18. Zinnchlorid 807. 19. Arsensäure 808. 20. Rauchende Schwefelsäure 809. 21. Phosphoroxychlorid 809. 22. Ammoniakflüssigkeit 809. 23. Natriumnitrit 809. 24. Kaliumbichromat 811. 25. Natriumbichromat 811.
Zweite Abtheilung. Die Farbstoffe 811
Allgemeines 811. Qualitative Prüfung 813. Probefärben 814. Ausfärbungen auf Seide 820, auf Wolle 821, auf Baumwolle 821. Beizen mit Thonerde und Chrom 822. Druckversuche 822. Echtheitsproben 825. Kolorimeter 829.

Seite

Zusammenstellung der wichtigeren Handelsfarbstoffe 830

I. Nitrokörper 830. Pikrinsäure 830. Martiusgelb 830. Naphtolgelb 831. Aurantia 831.

II. Azofarbstoffe. 1. Amidoazoverbindungen 832. Amidoazobenzol 832. Chrysoidin 832. Vesuvin 833. Säuregelb (Echtgelb) 833. Diphenylaminorange 834. Azogelb 834. Orange III 834. Orseille-Ersatz 835. Apolloroth 835. Wollviolett S 835.

2. Oxyazoverbindungen 835. Tropäolin Y 835. Tropäolin O (Resorcingelb, Chrysoïn) 835. Phenoflavin 836. Neuphosphin 836. Tanninorange R 836. Orange I (Naphtolorange) 836. Orange II 837. Azarin S 837. Croceïnorange 837. Echtroth (Roccellin etc.) 838. Brillantechtroth 838. Azorubin S 838. Croceïn B X 838. Brillantscharlach 838. Eosamin B 838. Guinea-Karmin 839. Ponceaus 839. Palatinscharlach, Coccinin, Phenetolroth, Bordeaux B, Amaranth 839. Wollscharlach, Azobordeaux, Azocochenille, Brillantsulfonroth, Echtsulfonviolett 840.

3. Azofarbstoffe aus Karbonsäuren 841. Alizaringelb, Persischgelb, Flavazol 841. Chromgelb G G, Beizengelb, Crumpsall Yellow, Diamantgelb, Anthracengelb 842. Grenat en pâte, Alizaringelb F S 843.

4. Dioxynaphtalinfarbstoffe 843. Azofuchsin, Azosäureviolett 843. Roth G und R, Azosäurekarmin, Roxamin, Chromazonroth und -blau, Chromotropfarben 844. Viktoriaviolett 845.

5. Amidonaphtolfarbstoffe 845. Lanacylfarben 845.

6. Tetrazofarbstoffe 846. Biebricher Scharlach, Croceïnscharlach 846. Tuchroth, Walkorange 847. Azoschwarz 848. Patentschwarz, Chrompatentschwarz, Diaminogenblau, Azosäureschwarz, Schwarz für Wolle, Nerolschwarz 849. Wollschwarz, Halbwollschwarz B und R, Diamantschwarz, Dianilschwarz, Kupferblau 850. Kupferschwarz, Toluylenschwarz, Halbwollschwarz B und T, Palatinschwarz 851. Janusfarben 851.

7. Tetrazofarbstoffe aus Benzidin und seinen Analogen 851. Chrysamin G 851. Chrysophenin, Pyraminorange, Kongogelb, Kresotingelb, Diamingelb 852. Andere gelbe und braune Farbstoffe dieser Klasse 853. Kongoroth 853. Benzopurpurin, Deltapurpurin, Diaminroth, Anthracenroth 854. St. Denis-Roth 855. Andere Roth dieser Klasse 855. Benzoroth, Braun S P D, Kongo-Korinth, Benzoazurin 856. Diaminblau, Diaminreinblau 857. Trisulfonblau, Trisulfonviolett 857. Diaminschwarz 858. Verschiedene Farben dieser Klasse 859. Sambesi-Indigoblau, Sulfonazurin, Sulfonsäureblau 860.

Polyazofarbstoffe. Benzoschwarzblau, Direktschwarz, Chloraminschwarz 861. Benzograu, Benzoindigblau, Toledoblau, Acetylenblau 862. Indigenblau, Direktindonblau, Melogenblau 863. Chloraminblau, Azokorinth, Diaminbronze, Benzoolive 864. Di-

Seite

phenylgelb, Diphenylcitronin, Mekongelb, Chrombenzobraun, Trisulfonbraun 865. Oxydiaminorange, Diamingrün, Benzodunkelgrün 866. Chloramingrün, Polyphenylschwarz, Direkttiefschwarz 867. Plutoschwarz, Karbidschwarz, Eisenschwarz 868. Dunkelblau 3 B, Diazoblau, Columbiaschwarz 869.

Azofarbstoffe, welche sich für das sog. „Zweibadverfahren" eignen. Diaminnitrazolbraun, Benzonitrolbraun 870.

8. Azoxystilbenfarbstoffe 871. Sonnengelb (Curcumin) 871. Direktgelb, Mikadofarben, Direktgelb R 871.

III. Thiazolfarbstoffe 872. Primulin, Chromin, Thioflavin 872. Chloramingelb, Oxyphenin, Mimosa, Thiazolgelb, Claytongelb 873. Oriolroth, Thiamingelb, Nitrophenin, Curcupheningelb, Dianilgelb 874. Erika 875.

IV. Pyrazolonfarbstoffe 875. Tartrazin, Flavazin 875.

V. Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe 876.

1. Diphenylmethanfarbstoffe. Auramin, Pyronin 876.

2. Triphenylmethanfarbstoffe. Malachitgrün, Brillantgrün, Neusolidgrün 877. Lichtgrün, Guineagrün, Patentblau, Neupatentblau 878. Cyanol extra, Cyanolgrün, Erisglaucin, Setocyanin 879. Setoglaucin, Echtgrün extra bläulich, Chromgrün, Chromviolett, Ketonblau, Azogrün, Rosanilin 880. Fuchsin, Neufuchsin, Säurefuchsin 882. Methylviolett, Benzylviolett 883. Krystallviolett, Aethylviolett, Hofmann's Violett, Säureviolett 4 B N 884. Formylviolett, Säureviolett 7 B, Alkaliviolett, Echtsäureviolett 10 B, Säureviolett 6 B, Echtwollblau 885. Höchster Neublau, Eriocyanin, Anilinblau, Spritblau 886. Alkaliblau, Wasserblau 887. Diphenylaminblau, Helvetiablau 888.

3. Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe. Viktoriablau 889. Nachtblau, Neuviktoriablau, Säureblau, Säureviolett 889. Wollgrün, Chromblau, Naphtalingrün, Brillantwalgrün 890.

4. Rosolsäurefarbstoffe. Gelbes Korallin (Aurin), Rothes Korallin (Päonin) 891. Chromviolett 892.

5. Phtaleïne. Aurotin, Resorcinphtaleïn (Fluoresceïn), Uranin 892. Chrysolin, Eosin 893. Spriteosin (Primrose), Safrosin (Nopalin, Eosinscharlach), Erythrosin, Phloxin, Cyanosin und Rose bengale 894. Cyklamin, Rhodamin 895. Solidsäureeosin, Violamin, Galleïn, Coeruleïn 896.

VI. Oxychinone und Chinonoxime 897.

1. Anthracenfarbstoffe. Alizarin 897. Anthrapurpurin, Flavopurpurin 899. Alizarinpaste, Purpurin 900. Anthragallol, Alizarinorange, Alizaringelb, Alizarinmarron, Alizaringranat, Alizarinkardinal, Alizarinroth S 901. Alizarinbordeaux, Alizarincyanin, Alizarinviridin 902. Alizarincyaningrün, Alizarincyaninschwarz, Anthracenblau, Brillantalizarincyanin, Säurealizarinblau 903. Säurealizaringrün, Alizarinblau 904. Alizaringrün, Alizarinindigoblau, Alizarinschwarz 905.

Seite

2. Naphtalinfarbstoffe. Naphtazarin (Alizarinschwarz), Echtschwarz 906.

3. Chinonoxime. Dinitroresorcin 906. Gambin, Elsässergrün, Dioxin, Walkgrün, Naphtolgrün 907.

VII. Chinonimidfarbstoffe 907.

1. Indophenol 907.

2. Thiazime. Methylenblau, Gentianin, Aethylenblau, Thionin, Toluidinblau, Neumethylenblau, Thiokarmin 908. Indochromogen, Indokarmin, Brillantalizarinblau, Methylengrün 909.

3. Oxazime und Oxazone. Capriblau 909. Kresylblau, Kresylviolett, Meldolablau, Muscarin, Nilblau 910. Neumethylenblau, Metaminblau, Fluorescirendes Blau, Alizaringrün D und B 911. Gallocyanin, Prune, Delphinblau, Gallaminblau 912. Correïn, Cölestinblau, Gallanilindigo, Phenocyanin, Gallazin, Gallanilgrün, Indalizarin 913.

VIII. Azinfarbstoffe 914.

1. Eurhodine. Neutralviolett, Neutralroth 914.

2. Safranine 914. Clematin, Giroflé, Tanninheliotrop, Amethystviolett, Seidengrau, Indoïn, Naphtindon, Diazinblau, -schwarz, -grün, Mauveïn 915. Rosolan, Indazin, Metaphenylenblau, Brillantrosindulinroth, Magdalaroth (Naphtalinrosa), Walkblau 916. Baslerblau, Azogrün, Neutralgrau, Naphtazinblau, Aethylblau 917.

3. Aposafranine. Indulinscharlach, Azokarmin, Rosindulin, Diphenylblau 917.

4. Induline. Nigrosin, Paraphenylenblau 918. Toluylenblau, Parablau 919.

5. Chinoxalinfarbstoffe. Flavindulin 919.

IX. Chinolinfarbstoffe 919. Cyanin, Chinolinroth, Flavanilin, Chinolingelb 919.

X. Akridinfarbstoffe 919. Akridingelb, Akridinorange, Benzoflavin, Homophosphin, Phosphin (Chrysanilin) 920. Ledergelb Grenadin (Cerise), Rheonin 921.

XI. Oxyketonfarbstoffe 922. Gallacetophenon, Alizaringelb C, Galloflavin, Resoflavin 922.

XII. Indigofarbstoffe 922. Propiolsäure, Indigosalz 922. Indophor, Indigorein 923.

XIII. Schwefelhaltige (Vidal-) Farbstoffe 923. Cachou de Laval, Noir Vidal 923. Thiokatechin, Italienischgrün, Kyrogenbraun, Anthrachinonschwarz, Immedialblau und -schwarz 924. Thionalbraun, Katigenbraun, Kaltschwarz, Solidgrau 925. Sulfoschwarz 926.

Allgemeiner Gang für die chemische Untersuchung von Farbstoffen 926

Tabellen zur Erkennung der Farbstoffe 929

Schwarze, violette und blaue Farben 930.

Gelbe und orange Farben 946.

Grüne Farben 952.

Seite

Rothe Farben 954.
Braune Farben 954.
Spektroskopische Untersuchung der Farbstoffe 968
Tabelle dafür 971. Formanek's Methode 972.
II. In der Natur vorkommende organische Farbstoffe 972
1. Blaue Farben 972.
Indigo 972. Handelssorten 973. Bestandtheile 975. Indigblau 975. Indigkarmin 976. Werthprüfung durch spec. Gewicht 977. Feuchtigkeit, Asche, fremde Beimengungen 978. Werthbestimmung durch Probefärben 978. Kolorimetrische Prüfung 980. 1. Bei Sorten mit wenig Indigroth 980. 2. In natürlichem und synthetischem Indigo 981. Indigotinbestimmung nach Ulzer u. A. 983. Extraktionsmethode 983. Reduktions-(Küpen)-Methoden 985 (nach Owen 985, nach Rawson 986, nach Brylinski 987, nach Engel mit Vanadinlösung 988). Oxydationsmethoden 989 (nach Rawson 990, nach Donath und Strasser 990, nach Holtschmidt 993, verschiedene 994). Bestimmung von Indigo auf der Faser 995.
Blauholz 996. Blauholzextrakt 998. Werthbestimmung 998. Verfälschung mit Kastanienextrakt 1002, mit anderen Substanzen 1003. Hematine 1004. Indigoersatz 1004. Direktschwarz (Kaiserschwarz, Nigrosalin), Neudruckschwarz 1005.
Allgemeines über Werthbestimmung der Farbholzextrakte 1005. Methode von Schreiner 1006.
Orseille-Präparate 1008. Nachweis von Fuchsin 1012.
2. Gelbe Farben 1013.
Quercitron 1013. Gelbholz 1015. Morin 1015. Santiago-Neugelb 1016. Wau 1016. Gelbbeeren (Kreuzbeeren) 1016. Orlean 1017. Schüttgelb 1018.
3. Rothe Farben 1018.
Cochenille 1018. Werthbestimmung 1020. Karmin 1022. Lac-Dye 1022. Rothholz (Brasilienholz) 1023. Krapp 1024. Safflor 1025. Drachenblut 1025.

Prüfung der Gespinnstfasern und der Appreturmittel. Von Prof. Dr. R. Gnehm, Zürich 1026
I. Die bei der Prüfung der Gespinnstfasern angewendeten wichtigeren Reagentien und Operationen 1026
Jodlösung, Schwefelsäuremischung 1026. Chlorzinkjod 1027. Reagentien auf verholzte Fasern 1027. Kupferoxydammoniak 1028. Ammoniakalische Nickellösung 1028. Trennung der Faserbündel in ihre Elemente 1028. Herstellung von dünnen Querschnitten 1029.
II. Chemische Prüfung der Gespinnstfasern 1029
1. Charakteristische Färbungen durch Farbstoffe 1029.
2. Einwirkung verschiedener Salzlösungen 1030.

Seite

3. Einwirkung von alkalischen Flüssigkeiten etc. 1030.
4. Einwirkung von Säuren etc. 1031.

A. Unterscheidung der thierischen von der vegetabilischen Faser 1032.

B. Unterscheidung einzelner Fasern von einander 1033. 1. Wolle von Seide 1033. 2. Baumwolle von Leinenfaser 1034. 3. Jute von Leinen- und Hanffaser 1034. Untersuchungstabelle für alle Textilfasern 1036. 4. Quantitative Trennung von Baumwolle und Wolle 1036. 5. Quantitative Trennung von Seide, Wolle und Baumwolle 1037.

C. Untersuchung beschwerter Seide 1038. Unterscheidung von echter und wilder Seide 1043.

D. Prüfung der Kunstwolle 1044.

III. Mikroskopische Prüfung der Gespinnstfasern 1045

IV. Seidenbaumwolle und künstliche Seide 1046

Seidenbaumwolle 1046. Künstliche Seide 1049. Vandura-Seide 1050. Pauly-Seide 1051. Uebersicht der Reaktionen zur Unterscheidung von Natur- und Kunstseide 1051.

Untersuchung der Appreturmittel 1054

Druckfehler-Berichtigung.

Auf Seite 124, Tabelle I muss es unter „**Rüböl**“ in der Kolumne: „Jodzahl der Fettsäuren“ anstatt *134,1 — 191,7 — 190* heissen:

96,3 — 103,1 — 99.

Mitarbeiter an den Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden.

C. Adam, Professor an der Kunstgewerbeschule des K. K. Oest. Museums für Kunst und Industrie, Wien: **Glas.**

Prof. Dr. **L. Aubry,** Direktor der wissenschaftlichen Station für Brauerei, München: **Bier.**

Dr. **F. Barnstein,** Kgl. landw. Versuchsstation, Möckern: **Futterstoffe.**

Th. Beckert, Direktor der Kgl. Maschinenbau- und Hüttenschule, Duisburg: **Eisen.**

Prof. Dr. **C. Bischof,** Wiesbaden: **Thonanalyse.**

Dr. **O. Böttcher,** Kgl. landw. Versuchsstation, Möckern: **Künstliche Düngemittel.**

Prof. Dr. **C. Councler,** Hann. Münden: **Gerbstoffe.**

Dr. **Karl Dieterich,** Helfenberg b. Dresden: **Harze, Drogen, Galenische Präparate.**

K. Dümmler, Wilmersdorf: **Thonwaaren und Dachschiefer.**

Dr. **A. Ebertz,** Hohenheim: **Spiritus.**

Prof. Dr. **C. v. Eckenbrecher,** Charlottenburg: **Stärke und Dextrin.**

Prof. Dr. **F. Erismann,** Zürich: **Wasser und Luft.**

Prof. Dr. **F. Fischer,** Göttingen: **Technische Gasanalyse; Brennstoffuntersuchung.**

Dr. **E. Gildemeister,** Leipzig-Gohlis: **Aetherische Oele.**

Prof. Dr. **R. Gnehm,** Zürich: **Anorganische und organische Farbstoffe und deren Ausgangsprodukte; Prüfung der Gespinnstfasern.**

Oscar Guttmann, Ass. M. Inst. C. E., F. I. C., London: **Sprengstoffe.**

Dr. **E. Haselhoff,** agrikulturchem. Versuchsstation, Münster i. W.: **Bodenanalyse; Abwässer.**

Dr. **Rob. Henriques,** Berlin: **Fette, Oele, Firnisse, Anstrichfarben; Seife, Kerzenfabrikation, Glycerin; Kautschuk.**

W. Herzberg, 1. Ass. mech.-tech. Versuchsanst. Charlottenburg: **Papier.**

Dr. **D. Holde,** Abtheilungsvorsteher Kgl. mech.-techn. Versuchsstat., Berlin: **Petroleum, andere Mineralöle, konsistente Fette, Paraffin, Ceresin; Schmiermittel.**

Wladimir Jettel, Fabrikbesitzer, Partenkirchen: **Zündwaaren.**

Dr. **H. Köhler,** Direktor der Chemischen Fabrik und Asphaltwerke, Worms: **Industrie des Steinkohlentheers.**

Dr. **Edm. O. v. Lippmann,** Direktor der Zuckerraffinerie, Halle: **Zucker.**

Prof. Dr. **G. Lunge,** Zürich: **Allgemeiner Theil; Schwefelsäure, Salpetersäure, Kochsalz, Sulfat, Salzsäure, Soda, Industrie des Chlors, Thonerdepräparate, Wasser für technische Zwecke, Calciumkarbid und Acetylen.**

Dr. **J. Messner,** Chemiker i. H. E. Merck, Darmstadt: **Organische Präparate.**

Direktor **C. Moldenhauer,** Gold- und Silberscheidanstalt, Frankfurt a. M.: **Cyanverbindungen.**

Dr. **G. S. Neumann,** Loschwitz-Dresden: **Tinte.**

Dr. **J. Pässler,** Direktor der deutschen Versuchsanstalten für Lederindustrie, Freiberg i. S.: **Leder.**

Dr. **O. Pfeiffer,** Chemiker der städtischen Gas- und Wasserwerke, Magdeburg: **Gasfabrikation, Ammoniak.**

Prof. Dr. **O. Pufahl,** Kgl. Bergakademie, Berlin: **Metalle ausser Eisen, Metallsalze.**

Dr. **G. Pulvermacher,** Zuckerraffinerie Halle a. S.: **Zucker.**

Gewerbeinspektor Dr. **Herm. Rasch,** Pankow-Berlin: **Weinsäure und Weinstein.**

Direktor **O. Schluttig,** Loschwitz-Dresden: **Tinte.**

Dr. **Carl Schoch,** Privatdocent, Berlin: **Mörtel, Cement.**

Dr. **G. Schüle,** Hohenheim: **Branntwein, Liköre; Essig.**

Dr. **L. Tietjens,** Chefchemiker des Verkaufssyndikats der Kaliwerke, Leopoldshall. **Kalisalze und Salpeter.**

Dr. **K. Windisch,** Geisenheim: **Wein.**

Mineralöle.

(Rohpetroleum, Benzin, Leuchtpetroleum, Putzöle, Gasöl und Braunkohlentheer[1]).)

Paraffin und Ceresin.

Von

Dr. D. Holde,

Abtheilungsvorsteher an der Kgl. mechanisch-technischen Versuchsanstalt Charlottenburg.

Litteratur:

Mittheilungen aus den kgl. technischen Versuchsanstalten. Berlin 1889—1899. Verlag von Julius Springer, Berlin.

Aisinman, Taschenbuch für die Mineralölindustrie. Verlag von Julius Springer 1896.

Holde, Untersuchung der Schmiermittel und verwandter Produkte der Fett- und Naphtaindustrie. Berlin, Verlag von Julius Springer, 1897.

Scheithauer, Die Fabrikation der Mineralöle und des Paraffins aus Schweelkohle, Schiefer etc. Braunschweig, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, 1895.

Veith, Die Industrie der Mineralöle. 1892. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn.

Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten. 1888. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn.

Engler, Die deutschen Erdöle. Verhandlungen des Vereins für Gewerbefleiss 1887.

Krämer und Böttcher, Die deutschen Erdöle und deren Verarbeitung. Ebendaselbst.

Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie 1895—1899.

[1]) Mineralschmieröle s. S. 38.

Rohpetroleum, Petroleum, Mineralöle und Braunkohlentheer.

A. Rohpetroleum.

Das der Erde entquillende Rohpetroleum ist gewöhnlich von dunkler, bräunlicher bis schwarzer Farbe, jedoch kommen vereinzelt auch hellere Arten (röthlichbraun bis hellgelb) vor. Die in Deutschland gewonnenen Arten von Rohöl sind tiefbraunschwarz und verhältnissmässig dickflüssig. Es eignen sich von ihnen die Elsasser zur Herstellung von Benzin, Leuchtöl, leicht erstarrenden Schmierölen, Putzölen und Gasölen; in neuerer Zeit wird auch aus ihnen eine geringere Paraffinsorte gewonnen. Die Oelheimer Oele eignen sich hauptsächlich in Beimischung zu anderen Oelen zur Herstellung von Schmierölen, während Paraffin aus ihnen nicht zu gewinnen ist. Wie russisches Rohöl enthalten auch sie nur minimale Mengen oder gar kein Benzin. Das amerikanische und gewisse Provenienzen galizisches Rohöl bilden das Hauptmaterial für die Herstellung von gutem Kerzenparaffin aus Erdöl, von Leuchtpetroleum und von Petroleumbenzin. Die aus diesen Rohölen hergestelllten Schmieröle haben im Allgemeinen ein leichteres (nahe bei 0° liegendes) Erstarrungsvermögen als russische Oele und auch als galizische Oele von Krosno, welche bei schwerem Erstarrungsvermögen, geeigneter Viskosität und hoher Entflammbarkeit sehr beliebte Schmieröle für Maschinen, Eisenbahnwagen etc. geben. Für Dampfcylinderschmierung haben sich die sehr schwerflüssigen oder salbenartigen amerikanischen Cylinderöle in erster Linie bewährt. Die Mineralschmieröle werden in einem selbstständigen Abschnitt neben den übrigen Schmiermitteln S. 38 bis 79 vom Ref. behandelt.

Die Prüfung (des Roherdöles) erstreckt sich nach Ermittlung der äusseren Erscheinungen auf folgende Eigenschaften:

I. Specifisches Gewicht. Wird mit den unter Mineralschmierölen S. 63 beschriebenen amtlich geaichten Aräometern bestimmt. Es empfiehlt sich der Einheitlichkeit wegen, das Gewicht bei + 15° C. anzugeben. Einheit ist, dem Theilungsprincip der geaichten Aräometer entsprechend, Wasser von + 4° C. Stehen nur kleinere Oelmengen zur Verfügung, so werden entweder Pyknometer, Mohr'sche Waage oder, sofern die Genauigkeit der Ergebnisse von ± 0,001 ausreichend ist, kleine Aräometer benutzt. Letztere sind von Dr. Peters u. Rost, Kaehler u. Martini, Berlin, u. s. w. zu beziehen. (Ausdehnungskoeffizienten s. S. 63 u. 86.)

II. Bestimmung des Wassergehaltes. Hierfür empfiehlt es sich, das unter Mineralschmierölen S. 63 beschriebene Verfahren zu benutzen;

bei diesem werden die Gewichtsverluste einer nicht entwässerten und einer durch Schütteln mit Chlorcalcium und nachheriges Filtriren entwässerten Probe des Oeles beim Erhitzen auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Schaumes ermittelt. Die Differenz dieser Gewichtsverluste gestattet, den Procentgehalt an Wasser zu berechnen. Rohöle können nicht direkt in den Glasschalen abgewogen werden, in denen sie zur Bestimmung der Gewichtsverluste erhitzt werden; sie sind vielmehr, zur Vermeidung von Benzinverlusten beim Wägen, aus verschlossenen Wägegläschen, in deren Hals kleine Pipetten eingeschliffen sind, (siehe Fig. 1) zu entnehmen. Ist das Rohöl stark wasserhaltig, so ist es mit gewogenen Mengen eines wasserfreien Schmieröls zu verdünnen.

III. Bestimmung der mechanischen Verunreinigungen. 5—10 g des gehörig durchgeschüttelten Oels werden mit 100—200 ccm Benzol (bei sehr dunklem und dickflüssigem Oel bis zu 500 ccm) geschüttelt. Man überlässt die Lösung über Nacht der Ruhe und filtrirt sie durch ein gewogenes Filter. Nach gehöriger Auswaschung des Filters und Trocknung bei 105° C. wird durch wiederholte Wägung die Menge der zurückgebliebenen mechanischen Verunreinigungen ermittelt. Im Oel suspendirte Pech- oder Asphalttheile werden hierbei nicht mitbestimmt, da sie im Benzol löslich sind. Ihre Bestimmung siehe S. 8.

Fig. 1.

IV. Bestimmung der Ausbeute an Benzin, Leuchtpetroleum, Schmieröl etc.

a) Für den Fabriksbetrieb. Zur Bestimmung der Ausbeute an Benzin, Leuchtöl etc. übt jede Fabrik ihre Versuchsdestillationen im kleinen Laboratoriumsmaassstabe aus. Die Anordnungen dieser Destillation werden je nach den besonderen Bedürfnissen der einzelnen Fabriken, der Art des zu verarbeitenden Rohmaterials, der im Grossen angewandten Destillation (Cracking = Wasserdampfdestillation etc.) verschieden getroffen, wie man auch je nach der Destillationsart, den Siedegrenzen, der Höhe der Dephlegmatoren etc. aus demselben Rohöl sehr verschiedene Mengen Benzin, Petroleum etc. erhalten kann. Es empfiehlt sich, für den Laboratoriumsversuch aus Glasretorten oder Metallretorten $^1/_2$ oder 1 kg Oel anfänglich unter Vorlage eines Wasserkühlers, später unter Luftkühlung zu destilliren, die in bestimmten Abständen aufgefangenen Destillate (bis 150° Benzin) zu messen oder zu wiegen und auf ihre Eigenschaften zu prüfen (s. Abschnitt B - D und Schmiermittel S. 38). Die über 300° siedenden Schmierölantheile werden am zweckmässigsten auch bei der Probedestillation mit Wasserdampf übergetrieben. Die Eigenschaften der Destillate werden gewöhnlich nach erfolgter Raffination mit 1—8% kon-

centrirter Schwefelsäure ermittelt. Je nach den Siedegrenzen der Destillate ist nur getrockneter oder gespannter, evtl. bis zu 300° erhitzter Dampf zu benutzen.

b) Für zoll- und handelstechnische Zwecke. Da die verschiedenen für die Laboratoriumsanalysen empfohlenen Destillationsapparate, wie insbesondere auch eine lesenswerthe Arbeit von Singer[1]) zeigt, bei ein und demselben Roherdöl ganz erheblich abweichende Ausbeutezahlen geben können, hat man für die Kontrolle des Verkehrs mit Rohölen, insbesondere für zolltechnische Untersuchungen seitens der in Betracht kommenden staatlichen und industriellen Faktoren einheitlich konstruirte Apparate vorgeschrieben, welche auch zur fraktionirten Destillation des Rohbenzins, des Leuchtpetroleums etc. benutzt werden können.

1. Der ältere für diese Zwecke benutzte und für handelstechnische Untersuchung auch jetzt noch gebrauchte Engler'sche Apparat ist nebenstehend skizzirt (Fig. 2). Ueber seine Grössenverhältnisse und Anordnung giebt die Figur ohne Weiteres Aufschluss. Das Rohr *b* ist aus Kupfer und dient zum Kühlen der schweren Destillate, für leichte Destillate unter 200° benutzt man besser einen Liebig'schen Glaskühler. Die mit Wasser gekühlte Bürette *c* dient zum Auffangen der Destillate. Statt der Bürette kann man auch 6 in $^2/_{10}$ ccm getheilte Reagensgläser benutzen, welche in einem Stativ in einem kleinen Wasserbade von Zimmerwärme stehen; die Destillate lässt man in die Gläser der Reihe nach laufen. Die zu den Destillationen zu verwendenden Oelproben müssen durch Behandeln mit Chlorcalcium von Wasser befreit sein, da sonst leicht heftiges Stossen der Masse eintreten kann.

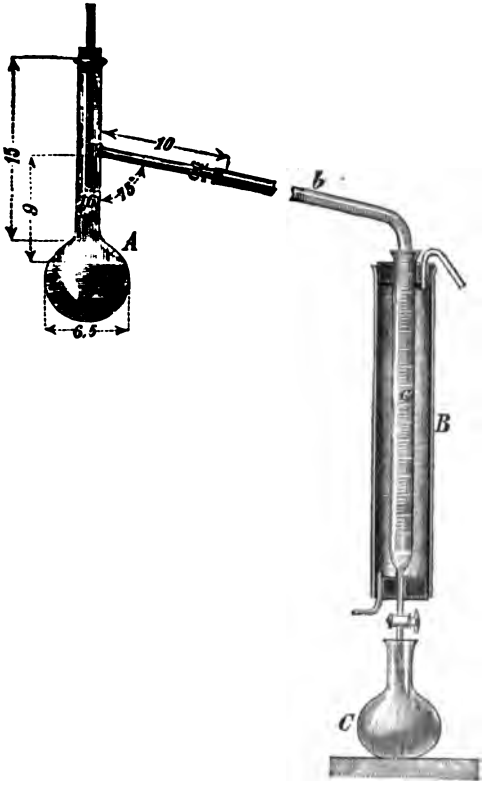
Zur Ausführung der Destillationsprobe werden nach Engler's Vorschrift 100 ccm Oel in den Destillirkolben eingefüllt. Die Anwendung dieses Volumens ist jedoch nur für Rohöle und Petroleum zu empfehlen, bei denen rechtzeitig so viel Oel überdestillirt, dass die Ausdehnung des zurückgebliebenen Restes nicht störend wirkt. Bei hochsiedenden Oelen, z. B. Astatkirückständen und Schmierölen, sind nur dann 100 ccm anzuwenden, wenn der Kolben wenigstens 140 ccm fasst; bei wesentlich geringerem Kolbeninhalt steigt das ins Sieden gerathene Oel in Folge der starken Ausdehnung leicht über. Für letzteren Fall sind daher nur 80 oder 90 ccm Oel anzuwenden. Als Siedepunkt gilt diejenige Temperatur, bei welcher die ersten Tropfen Destillat übergehen.

Die eigentliche Destillation soll bei Rohölen und Petroleum nach Engler so geführt werden, dass pro Minute 2,25 ccm übergehen; gleichzeitig soll man beim jedesmaligen Erreichen eines Fraktionspunktes den Brenner fortnehmen, das Thermometer um mindestens 20° C. sinken lassen und

[1]) Chem. Revue 1896, S. 93.

bis zum Fraktionspunkt so lange wieder erhitzen, als noch merkliche Mengen übergehen. Die erste Bedingung lässt sich indessen bei Innehaltung der zuletzt genannten, wie die Erfahrung gezeigt hat, nicht in allen Theilen der Destillation innehalten; man wird sich daher gegen

Fig. 2.



den Schluss der Destillation mit einem langsameren Tempo begnügen. Für Rohöle und Petroleum kommt hauptsächlich die Ermittlung

der Fraktionen bis 150° C. (Benzine),
- - von 150°—300° C. (Leuchtölfraktion),
- - über 300° C. (Schmieröle)

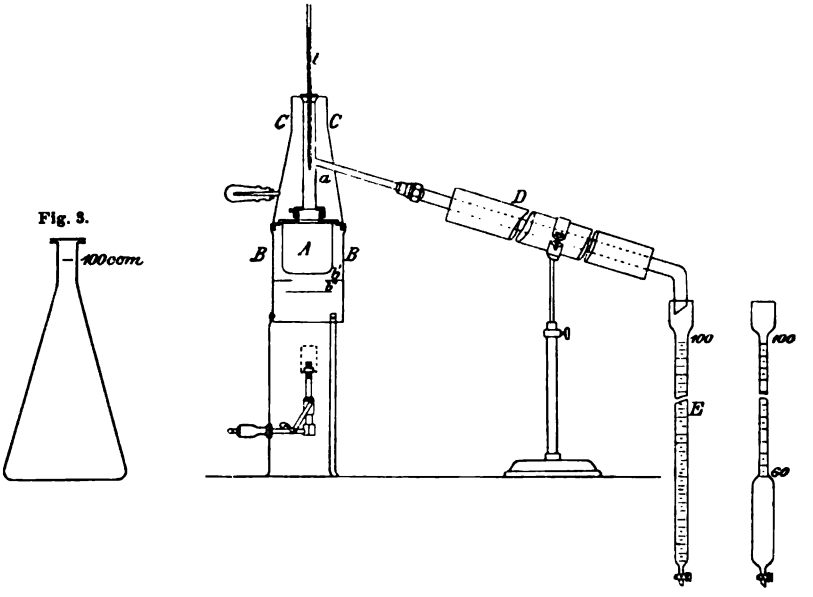
in Betracht.

Von manchen Fabriken, z. B. solchen, welche Petroleum galizischen Ursprungs verarbeiten, werden 150—275° C. als Grenzen für die Petroleumfraktion benutzt, weil diese ein besseres Charakteristikum dieser Fraktion geben. Man muss also bei Beurtheilung der Ausbeuten der Destillationsprobe auch der Provenienz einen Spielraum lassen.

2. Der neue Apparat für zollamtliche Prüfungen ist in den Fig. 3—5 abgebildet. Seine Handhabung sowie die mittelst desselben vorzunehmende zollamtliche Klassificirung der Materialien sind im Centralblatt für das Deutsche Reich 1898, S. 279 ausführlich beschrieben[1]).

Hier sei nur bemerkt, dass sämmtliche Theile des Apparates mit Ausnahme des Messkolbens und der Bürette in Metall gearbeitet und in ihren Abmessungen genau fixirt sind. In dem Destillirkölbchen *A*

Fig. 4 und 5.



werden mittelst des regulirbaren Brenners, unter Mässigung der Temperatur durch die zwischengeschobenen Bleche und Drahtnetze, 100 ccm Oel (Rohbenzin, Rohpetroleum etc.) so destillirt, dass bis 150° die Temperatur von 120° an etwa 4°, von 150—320° 8—10° in der Minute steigt. Bei 320°, im Dampf bei genau fixirter Thermometerstellung gemessen, wird mit der Destillation aufgehört. Die Destillate werden in *D* gekühlt und in der Bürette *E* aufgefangen. Die bis 150° siedenden Theile gelten als Benzin.

Bei der Prüfung von Schmierölen wird nur bis 300° destillirt. Als Schmieröl werden die Oele dann deklarirt, wenn bis 300° nichts übergeht oder bei einem spec. Gewicht eines Rohöls von > 830 bis 300° weniger als 70 Volumenprocente übergehen, anderenfalls wird

[1]) S. a. Mittheilungen aus den Kgl. Techn. Versuchsanstalten 1899, Heft 1.

das Oel als Leuchtpetroleum deklarirt. Rohpetroleum von den vorbezeichneten Eigenschaften des Schmieröls wird nur dann mit dem Schmierölzoll von 10 Mk. nach No. 29b des Zolltarifs belegt, wenn es über 50° C. Flammpunkt (Abel) und höheres Gewicht als 885 bei 15° C. hat, oder wenn bei der fraktionirten Destillation von 150 bis 320° weniger als 40 Vol.-Proc. übergehen.

Als Benzin, Ligroïn, Petroläther werden nach Anm. 2 und 3 zu No. 29 des Zolltarifs diejenigen Mineralöle zollfrei eingelassen, welche wenigstens 90% unter 150° siedende Theile enthalten.

Der unter 2 beschriebene Apparat liefert gut vergleichbare Zahlen, die aber naturgemäss von den unter 1 erhaltenen bei der gleichen Oelsorte erheblich abweichen.

V. Die Entflammbarkeit. Die Rohpetrole entflammen sehr verschieden hoch, meistens nahe bei 0°. Einzelne benzinreichere Oele, z. B. javanisches Rohöl, amerikanisches Oel etc. entflammen bedeutend tiefer, benzinfreie Rohpetrole, z. B. Hannoversche, entflammen dagegen erst zwischen 70 und 80°. Man bestimmt den Flammpunkt mittelst des Abel'schen Petroleumprobers unter Benutzung geeigneter Thermometer (s. Benzin und Petroleum S. 14 u. 18) und wendet für die zollamtliche Ermittlung des Flammpunktes (Grenze 50° C.) die S. 281 und 282 des Centralblatts für das Deutsche Reich 1898 gegebenen ergänzenden Vorschriften an (s. a. Petroleum S. 19).

VI. Bestimmung des Pech- und Asphaltgehaltes. Zuweilen ist eine Orientirung darüber erwünscht, inwieweit ein Rohpetroleum pech- bezw. asphaltreich ist. Man kann sich für diese Untersuchung der vom Ref. ausgearbeiteten Methoden bedienen, muss sich jedoch gegenwärtig halten, dass die bei diesen Verfahren durch Benzin ausgefällten Asphaltmengen, bezw. durch Alkohol in ätherischer Lösung ausgefällten Pechmengen nicht absolute, sondern nur relative Vergleichswerthe darstellen. Ein thunlichst leicht siedendes Benzin wird darum zur Ausfällung der Asphaltstoffe gewählt, weil die Löslichkeit der letzteren mit dem Fallen der Siedegrenze des Benzins abnimmt.

Die Ausführung der Versuche geschieht wie folgt:

a) Qualitativer Nachweis.

Etwa 0,5 ccm Oel werden im Reagensglas mit bis 35° C. siedendem Petroleumbenzin geschüttelt und die Lösung der Ruhe überlassen. Bei Gegenwart von Asphalt (d. i. bei fast allen dunkel gefärbten Oelen) zeigen sich entweder unmittelbar nach dem Schütteln oder nach längerem Stehen (eventuell bis zu 1 Tag) dunkle Flocken, welche beim Abfiltriren auf dem Filter asphaltartiges Aussehen zeigen und sich im frisch gefällten Zustande durch ihre Löslichkeit in Benzol als Asphalt charakterisiren.

Löst man etwa 0,5 ccm Oel in 5 ccm Aether und fügt 7 ccm Alkohol hinzu, so fallen die in Benzin unlöslichen Asphaltstoffe mit den weicheren Pechen zusammen als flockiger, in Benzol löslicher Niederschlag aus, welcher sich in der Regel zu einer zähen, an den Wandungen des Gefässes sich ablagernden Masse zusammenballt.

b) Quantitative Bestimmung.

1. In Benzin unlöslicher Asphalt.

1,5—3 g Oel werden in einer 1 l-Flasche aus farblosem Glase mit etwa 300—500 ccm Benzin tüchtig geschüttelt. Bei asphaltarmen Oelen sind 5—20 ccm Oel anzuwenden. Nach wenigstens eintägigem Stehen wird zunächst der Haupttheil der Lösung durch ein kleines Faltenfilter dekantirt. Dann wird die Hauptmenge des Niederschlages auf das Filter gebracht und unter Nachspülung der Flasche mit reinem Benzin so lange gewaschen, bis das Filtrat keinen öligen Verdampfungsrückstand mehr giebt. Hierauf wird der Asphalt vom Filter durch heisses Benzol abgelöst; die in einen Kolben gespülte Lösung wird durch Destillation von der Hauptmenge des Benzols befreit und dann in eine tarirte Schale gespült, welche nach Verdampfung des Benzolrestes und Trocknen bei etwa 100° C. gewogen wird. Durch diese Behandlung ist man sicher, nur asphaltartige Stoffe, nicht aber auch fremde, durch Petroleumbenzin aus den Oelen niedergeschlagene Verunreinigungen zur Wägung zu bringen. Der Asphalt ist baldthunlichst nach der Auswaschung mit Benzin vom Filter mittelst Benzols abzulösen, da bei längerem Stehen der Niederschläge in einigen Fällen bedeutend schwerere Löslichkeit in Benzol bemerkt wird. Für vergleichende Versuche ist aus den oben angeführten Gründen stets das gleiche Benzin zu benutzen. Will man den Gehalt an suspendirtem Asphalt bestimmen, so ist der Asphaltgehalt nach vorstehender Methode sowohl im ursprünglichen Oel als in dem bei Zimmerwärme filtrirten Oel zu bestimmen. Die Differenz beider Bestimmungen giebt den Gehalt an suspendirtem Asphalt.

Das Verhältniss des Asphaltreichthums der verschiedenen Mineralöle entspricht den Beobachtungen, welche Engler[1]) bei Feststellung des Kokerückstandes von Mineralölen verschiedener Herkunft gemacht hat.

2. In Alkohol-Aether (4 : 3) unlösliches Asphalt-Pech.

1—2 g Oel werden mit 20—40 ccm Alkohol-Aether (4 : 3) in eine gut verschliessbare Stöpselflasche gespült. Nach gehörigem Durchschütteln wird letztere 1—2 Tage der Ruhe überlassen. Das benutzte

[1]) „Verhandlungen des Vereins für Gewerbefleiss“ 1887.

Wägegefäss, an dessen Wandungen häufig Pechreste haften, wird inzwischen aufbewahrt. Alsdann wird die Lösung des Oeles vorsichtig durch ein kleines Faltenfilter von 8 — 10 cm Durchmesser gegossen. Flaschen- und Filterinhalt werden nun mit Alkohol-Aether so lange nachgespült, bis eine Probe des Filtrats höchstens einen bei Zimmerwärme klebrigen, aber nicht mehr öligen Rückstand hinterlässt. Wenn sich in der abfiltrirten Lösung nach eintägigem Stehen noch ein merklicher Niederschlag absetzt, so wird dieser nochmals mit dem Hauptniederschlage zusammen filtrirt und ausgewaschen. Der gesammte in der Schüttelflasche, im Wägegefäss und auf dem Filter verbliebene Pechniederschlag wird in möglichst wenig heissem Benzol gelöst, in eine tarirte Schale gebracht und hier, durch Erhitzen auf dem Wasserbade und Trocknen im Luftbade bei etwa 100° C. bis zum konstanten Gewicht, vom Benzol befreit.

VII. Paraffingehalt. Zur Bestimmung des Paraffingehaltes dient für zollamtliche Zwecke die Methode des Ref. mit folgenden Abänderungen:

100 g des zu untersuchenden Rohpetroleums werden in eine gewöhnliche tubulirte Glasretorte gebracht, worauf alle bis 300° C. (Thermometer im Dampf) übergehenden Theile rasch abdestillirt werden. Man legt eine neue gewogene Vorlage (ohne Kühler) vor, treibt sämmtliche Oele bis zur vollständigen Verkokung des Rückstandes ohne Thermometer über und bestimmt durch Wiederwägung der Vorlage das Gesammtgewicht des überdestillirten schweren Oeles. Alsdann erfolgt in diesem die Bestimmung des Paraffingehaltes in der nachstehend beschriebenen Weise. (Aus dem Paraffingehalte des Schweröldestillats wird durch Umrechnung der Paraffingehalt in den 100 g des zur Untersuchung verwendeten Rohpetroleums erhalten. Enthält das untersuchte Oel mehr als 8 Gewichtsprocente Paraffin, so ist es nach den zollamtlichen Vorschriften nicht als Rohöl, sondern als Schmieröl zu verzollen.)

Man löst 5 — 10 g des zu prüfenden Oeles bei Zimmerwärme in einem Gemisch von 1 Theil absolutem Alkohol und 1 Theil Schwefeläther bis zur klaren Lösung auf, fügt alsdann unter beständiger Abkühlung bis auf — 20° C. gerade so viel des Gemisches von Alkohol und Aether zu, bis eben alle öligen Theile bei den genannten Kältegraden gelöst erscheinen und nur Paraffinflocken sichtbar sind. Letztere werden dann auf einem durch Kältemischung von Viehsalz und Eis (— 21°) gekühlten Trichter (siehe Fig. 6) von der ätherisch-alkoholischen Lösung durch Filtration unter Absaugen befreit, von etwa noch anhaftendem Oel durch Waschen mit entsprechend stark gekühltem Alkohol-Aether gereinigt und dann mit heissem Benzin in eine tarirte Glasschale gespült. Nach vorsichtigem Verdampfen des Benzins auf dem Wasserbade, welches schliess-

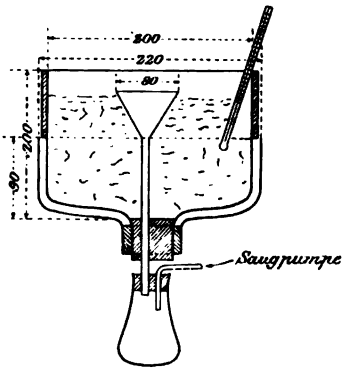
lich stark zum Kochen erhitzt wird, wird die Schale sorgfältig aussen abgetrocknet. Alsdann ist der Rückstand im Trockenschrank $^1/_4$ Stunde bei 105° zu erhitzen und nach weiterhin erfolgter Abkühlung im Exsikkator zu wägen.

Auf sorgfältige Auswaschung des Niederschlages bis eben zu dem Punkte, wo etwa 5 ccm des Filtrats nach dem Verdampfen des Alkohol-Aethers keinen bezw. einen bei Zimmerwärme festen Rückstand geben, ist zu achten.

Liegen feste Paraffinmassen zur Prüfung vor, so wägt man 0,5—1,0 g ab und löst in 10—20 ccm Alkohol-Aether (siehe a. S. 29).

Zu den gefundenen Paraffinmengen addirt man in Rücksicht auf die geringe Löslichkeit des Paraffins im Alkohol-Aether 0,2% bei völlig flüssigen Oelen, 0,4% bei solchen Oelen, die schon bei Zimmerwärme (+ 15° C.) Abscheidungen zeigen, und 1% bei festen Massen.

Fig. 6.



Das Verfahren zeigt die im Destillat wirklich vorhandenen Paraffingehalte bei Berücksichtigung vorstehend angeführter Kautelen nur insoweit an, als härtere zur Kerzenfabrikation geeignete Paraffine in Frage kommen. Weichere, erheblich unter 50° C. schmelzende Paraffine werden nicht völlig ausgefällt, sondern bleiben bei — 20° in erheblichen Mengen in alkoholisch-ätherischer Lösung. Bei der Destillation des Rohöls, wie sie übrigens nur für dunkle Oele nach obiger Vorschrift nöthig ist, wird auch ein geringer Theil (bei 5% Paraffin können dies z. B. 0,5% sein) zersetzt und im Destillat nicht wiedergefunden. Diese Fehlerquelle macht sich um so mehr bemerkbar, je höher der Paraffingehalt des Rohöls ist.

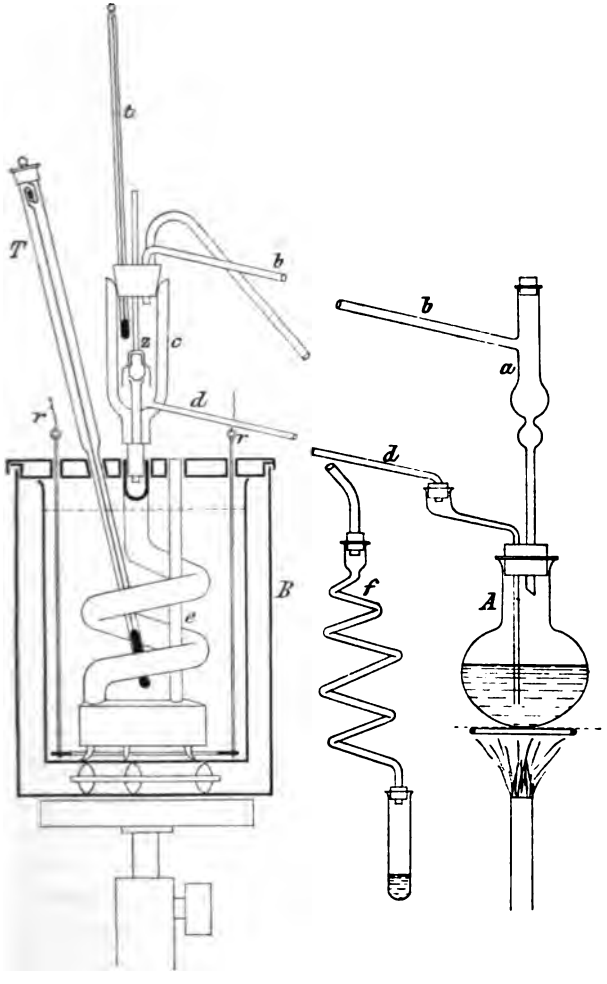
VIII. Verdampfungswärme von Erdölfraktionen. Die Bestimmung dieser Konstante wird für die Einrichtung des Destillationsbetriebs, insbesondere für die Kenntniss des zur Verdampfung der Erdölfraktionen gebrauchten Wärmequantums, der zur Kühlung der Destillatdämpfe erforderlichen Wassermengen etc. unter Umständen nöthig.

v. Syniewski benutzt den nebenan skizzirten Apparat (Fig. 7) zur Bestimmung der genannten Konstante.

Die im Destillationskolben *A* entwickelten Dämpfe gelangen durch *a b* nach dem Raum *c* und von dort unter dem Glockenstopfen *z* hinweg nach dem Kalorimeter *B*, bezw. der in das Wasser des Kalori-

meters eingetauchten Glasschlange, in welcher sie verdichtet werden. Vor dem Eintritt der Dämpfe in das Kalorimeter hält man jedoch den Zutritt zu demselben durch den Stopfen z so lange geschlossen, bis sich

Fig. 7.



in c keine Dämpfe mehr verdichten. Der Rückfluss der verdichteten Dämpfe geschieht durch Rohr d. Sobald durch c nur noch unverdichtete Dämpfe streichen, lässt man die Dämpfe unter Anschluss der Kühlvorrichtung f so lange noch durch c streichen, bis eine bestimmte Anfangstemperatur erreicht ist. Dann lässt man sie unter Lüftung von z in das

Schlangenrohr des Kalorimeters treten, wo sie durch 1150 g Wasser verdichtet werden. Die Temperaturerhöhung des Wassers wird durch Thermometer *T*, die Temperatur der Dämpfe durch *t* gemessen. Man lässt die Dämpfe aus *A* so lange in das Kalorimeter übergehen, bis die Temperatur in *c* um 20° steigt, so dass man also die in Intervallen von 20° übergehenden Fraktionen prüft. Dann wird der Zutritt zum Kalorimeter mittels *z* verschlossen, der ganze Destillationsapparat vom Kalorimeter entfernt und die Menge der überdestillirten Fraktion durch Wägung des Schlangenrohres ermittelt. Man giebt in den Destillationskolben zu Anfang des Versuchs 40 ccm der zu prüfenden Fraktion; die überdestillirten Fraktionen werden nach erfolgter Wägung und Messung der Temperatur des Kalorimeters für die Bestimmung der specifischen Wärme reservirt.

B. Benzin.

Unter „Benzin" versteht man in der Erdölindustrie im Allgemeinen die bis 150° C. siedenden Theile des Rohpetroleums. Das „Rohbenzin", wie es beim ersten Uebertreiben der Benzinfraktionen des Rohpetroleums gewonnen wird, enthält gewöhnlich noch erhebliche Mengen mit übergerissener, über 150° C. siedender Theile, von denen es durch Redestillation befreit werden muss. Die Prüfung des Rohbenzins sowie des fertigen Benzins im Laboratorium hat sich daher auf eine Fraktionirung unter Benutzung einer vollständigen Dephlegmation zu erstrecken. Selbstredend ist die konventionelle obere Siedegrenze der Benzin- oder Naphtafraktion nicht für jede Fabrik bindend, wie auch in Wirklichkeit vielfach Abweichungen in den Siedegrenzen der Benzinfraktionen bei verschiedenen Fabriken vorkommen.

Es empfiehlt sich, die häufig ohne jede Einheitlichkeit benutzten Ausdrücke Petroleumäther, Ligroin, Gasoline u. s. w. durch die einheitliche Bezeichnung Benzin unter Angabe der Siedegrenzen zu ersetzen, oder für die genannten Produkte einheitliche Siedegrenzen zu vereinbaren.

I. Specifisches Gewicht ist mit amtlich geaichten Aräometern für leichte Mineralöle u. s. w. bei + 15° C. zu bestimmen (s. Petroleum S. 17 und Rohpetroleum S. 2). Ausdehnungskoeffizient s. S. 86.

II. Einfache Verdampfungsprobe. Das gewöhnliche, unter 100° siedende Benzin (spec. Gewicht 0,70—0,71) darf beim Verdunsten auf schwach erhitztem Wasserbade im Uhrglas keinen Rückstand hinterlassen. Auf Papier darf es beim Verdunsten keinen Fettfleck hinterlassen. Geben beide vorstehende Proben ein negatives Ergebniss, so ist die Gegenwart von schweren Oelen ausgeschlossen.

III. Fraktionirte Destillation.

a) Fabrikskontrolldestillation für Rohbenzin. Bei Ausführung der fraktionirten Destillation des Benzins hat sich nach Singer[1]) ein Dephlegmator von nebenstehender Form (Fig. 8) bewährt, welcher eine Kombination der Principien des Dephlegmatoren von Gans und Glinsky-Le Bel für Benzindestillation darstellt. Dieser Dephlegmator wird auf das 100 bezw. 200 ccm fassende Destillationkölbchen aufgesetzt. Ein Thermometer wird so eingefügt, dass die Quecksilberkugel mit dem Abzugsrohr für die Dämpfe abschliesst. Dann werden unter Anfügung eines Wasserkühlers auf dem nebenan skizzirten Sicherheitssandbad (siehe Fig. 9

Fig. 8.

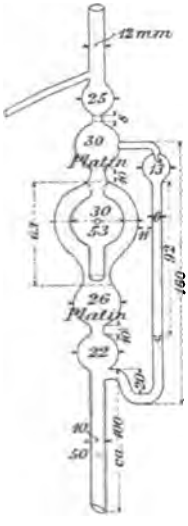


Fig. 9.

und 9a — Fig. 9a zeigt im Vertikalschnitt eine Sandbadschale mit halbkugelförmiger Vertiefung in der Mitte zur Aufnahme von Rundkolben) die bis 50—100—120—150° siedenden Destillate bestimmt. Bei sehr genauen Versuchen ist eine nochmalige Destillation, sog. Redestillation erforderlich.

Fig. 9a.

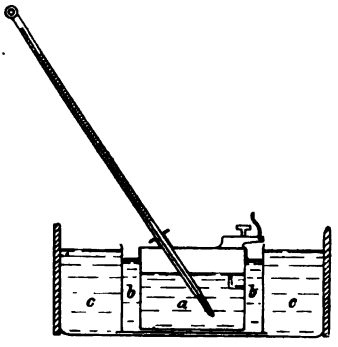
b) Fraktionirte Destillation für zollamtliche Zwecke. Diese Untersuchung wird nach dem auf S. 6 beschriebenen Verfahren ausgeführt. Die zollamtliche Klassificirung des Materials ist S. 7 beschrieben. Der Umstand, dass als Benzin noch ein Material zugelassen ist, welches bis 10% über 150° C. siedende Theile enthält, beweist, dass auch Rohbenzin als „Benzin“ behandelt wird.

[1]) Chem. Revue 1897, S. 109.

IV. Entflammbarkeit. Das Petroleumbenzin entflammt, soweit es sich nicht um ungewöhnlich hoch (100—150°) siedendes Oel handelt, bei Annäherung einer Zündflamme bedeutend unter 0°. Zur Bestimmung der Entflammbarkeit bedient man sich des Abel'schen Petroleumgefässes nebst Zündvorrichtung in nebenan skizzirter Anordnung (Fig. 10).

Das mit Deckel versehene Gefäss *a* des Abel'schen Petroleumprobers wird in einen cylindrischen, mit Alkohol gefüllten Blechtopf *b* von etwa 6 cm Höhe und 9 cm Weite gestellt, dieser wird in einen 7 cm hohen und 16 bis 17 cm weiten, gleichfalls mit Alkohol (aus Rückständen abdestillirt) gefüllten emaillirten Eisentopf *c* abgekühlt. Letzterer ist mit einem Filzmantel umwickelt. Das zu prüfende Benzin wird in den Abel'schen Prober bis zur üblichen Füllmarke aufgefüllt, worauf durch Einfüllen von fester Kohlensäure in die Gefässe *b* und *c* je nach Bedarf eine mehr oder weniger starke Abkühlung (bis zu — 60° C.) des zu prüfenden Benzins herbeigeführt wird. Der ganze Apparat wird zur Abhaltung der Wärme mit Handtüchern umwickelt.

Fig. 10.



Da durch die sehr starke Abkühlung das Petroleum des Zündflämmchens erstarrt und letzteres daher leicht erlischt, so wird die Zündvorrichtung erst kurz vor dem ersten Eintauchen des Zündflämmchens eingesetzt, um Einfrieren des Petroleums während der Versuche zu verhüten. Auch der Federwerkmechanismus, welcher das Eintauchen des Zündflämmchens bewirkt, funktionirt bei der starken Abkühlung nur mangelhaft und muss öfters durch Andrehen des auf dem Deckel sitzenden Aufzugsknopfs während des Versuchs unterstützt werden. Im Uebrigen geschieht das Proben auf Entflammbarkeit von $^1/_2$ Grad zu $^1/_2$ Grad in gleicher Weise wie bei der Petroleumprüfung im Abel'schen Petroleumprober. Zur Vornahme der Prüfungen wird der Petroleumprober aus dem Kältebade herausgenommen und mit einem Handtuch umwickelt. So ist vermieden, dass die aus *c* fortwährend entweichende Kohlensäure die Zündflamme zum Verlöschen bringt. Die Prüfung geschieht von halb Grad zu halb Grad und beginnt bei — 50 oder — 60°.

V. Prüfung auf aromatische Kohlenwasserstoffe[1]). Diese Prüfung bezweckt, die Gegenwart von Steinkohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol etc.) festzustellen.

[1]) Vgl. auch Bd. II, S. 737.

a) Qualitativer Nachweis. Je eine kleine Messerspitze fein zerstossenen, von anorganischen Stoffen freien Asphalts, welcher durch längeres Auswaschen mit Petroleumbenzin vom specifischen Gewicht 0,70—0,71 von seinen leicht löslichen Theilen befreit ist, wird auf einem kleinen Filter mit dem zu prüfenden Benzin übergossen. Ist das ablaufende, in einem Reagensglas aufgefangene Benzin farblos, so kann es als frei von Benzolzusätzen etc. angesehen werden; läuft es gelb oder braun gefärbt durch, so ist die Anwesenheit von Benzol anzunehmen. Die Probe beruht auf dem Lösungsvermögen des Benzols für Asphalt. 5—10% Benzol können auf vorstehende Weise noch im Petroleumbenzin nachgewiesen werden.

b) Quantitativer Nachweis nach Krämer und Böttcher[1]). Dieser Nachweis gründet sich auf die Absorption der aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,84 bei 15° C., bereitet durch Mischung von 80 Vol. koncentrirter und 20 Vol. rauchender Schwefelsäure.

Der Apparat, dessen man sich bedient, besteht aus einem starkwandigen Kölbchen von etwa 75 ccm Inhalt, an welches eine Röhre von etwa 50 cm Länge angeschmolzen ist. Letztere ist kalibrirt und in $^1/_{10}$ ccm getheilt. Die Theilung beginnt gleich oberhalb des Kölbchens und umfasst 50 ccm. Die Ausführung des Versuches ist eine sehr einfache. 25 ccm des Petroleums werden aus einer Bürette in das Kölbchen eingemessen und 25 ccm Schwefelsäure dazu gegeben. Dann schüttelt man beides eine Viertelstunde lang kräftig durch und lässt absetzen. Nach Verlauf von 30 Minuten füllt man das Kölbchen mit koncentrirter Schwefelsäure so weit auf, dass die obere Oelschicht in die Röhre gedrängt wird, und liest dann nach einer Stunde ab. Letzteres muss man so lange wiederholen, bis keine Zunahme der indifferenten Kohlenwasserstoffe mehr zu bemerken ist. Aus der Differenz zwischen dem ursprünglichen und jetzigen Volumen erhält man durch einfache Rechnung die Volumenprocentzahlen der differenten Kohlenwasserstoffe.

VI. Raffinationsgrad. Ein Rohbenzin kann schwach gelblich gefärbt sein, ein fertiges Benzin muss absolut farblos sein und darf weder beim Schütteln mit koncentrirter Schwefelsäure eine Färbung der Säure veranlassen noch beim Kochen mit Wasser irgend welche sauren Bestandtheile oder sonstige Verunreinigungen an letzteres abgeben.

VII. Löslichkeit in absolutem Alkohol. Die Benzinfraktionen der Erdöle sind in absolutem Alkohol in allen Verhältnissen löslich.

[1]) Verhandl. des Vereins für Gewerbefleiss 1887, S. 564.

C. Leuchtpetroleum.

I. Aeussere Erscheinungen. Ein gutes Leuchtpetroleum soll vollständig klar, durchsichtig und höchstens schwach gelblich gefärbt sein. Auf den Petroleummärkten wird das Petroleum auch nach der Farbe gehandelt. Die zu diesem Zweck benutzten Kolorimeter von Stammer, Schmidt und Haensch und Wilson-Ludolph gestatten die Ermittlung von bestimmten Normalzahlen, welche die Farbe des Petroleums in einer bestimmten Schichtendicke charakterisiren. Bei den erstgenannten beiden Apparaten wird diejenige Schichtendicke ermittelt, bei welcher das Petroleum gleich gefärbt erscheint wie eine Normalglasplatte von bestimmter Dicke und Färbung, bei dem Ludolph'schen Kolorimeter wird die Farbe ein und derselben Schicht des zu prüfenden Petroleums mit verschiedenen Farbglastypen verglichen.

Fig. 11.

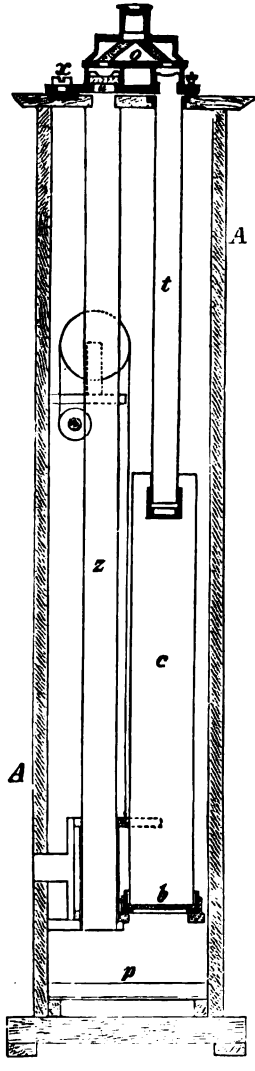
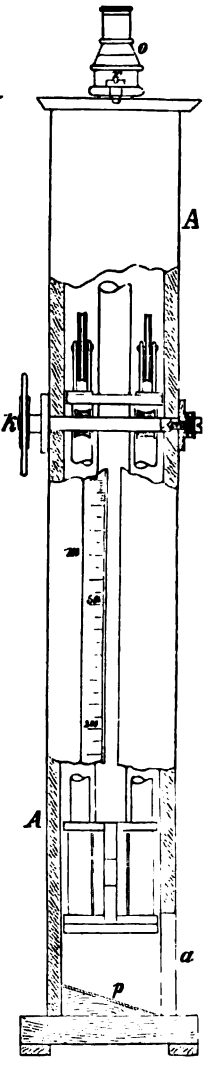


Fig. 12.



So ergiebt z.B. die Ablesung am Stammer'schen Erdölkolorimeter folgende Schichtenhöhen für die üblichen Handelsmarken:

Standard white .	50 mm
Prime	86,5 -
Superfine . . .	199,5 -
Water white .	300—320 -

Die Konstruktion des von Schmidt und Haensch, Berlin, gebauten und in Baku viel benutzten Kolorimeters ergiebt sich aus Fig. 11 und 12. *z* ist das feststehende Rohr, welches oben mit Farbglasplatte versehen ist, *c* ist ein verschiebbarer, mit dem zu prüfenden Petroleum beschickter

Cylinder, in welchen die Röhre *t* je nach dem Stand des Cylinders *c* verschieden hoch eintaucht. Durch Oeffnungen im Boden von *z* und *c* gelangt das Licht über Spiegel *p* durch zwei Prismen nach Okular *O*. Die Schichtenhöhe des Petroleums, gemessen an der Theilung *m*, wird so lange variirt, bis Uebereinstimmung der Farbe in beiden Röhren eintritt. Die Vorschriften für die Benutzung des Apparates werden vom Verfertiger des Instruments auf Wunsch mitgeliefert.

II. Specifisches Gewicht. Das specifische Gewicht wird zweckmässig, wenn genügende Mengen Material zur Verfügung stehen, mit den von der Kaiserlichen Normalaichungskommission geaichten Aräometern, anderenfalls mittels Pyknometer etc. (siehe Rohpetroleum S. 2) ermittelt. Das Gewicht ist bei + 15° C. anzugeben und auf Wasser von 4° C. zu beziehen, entsprechend der Theilung der amtlich geaichten Aräometer. Ausdehnungskoeffizienten s. S. 63 u. 86.

Bei Bestimmung des specifischen Gewichtes sind zur Umrechnung der bei jeweiliger Temperatur beobachteten Zahlen auf die bei Normaltemperatur (15°) geltenden folgende von Dr. J. Mendelejew festgestellten Gewichtskorrekturen in Anwendung zu bringen:

Für spec. Gewichte			Korr. pro 1° Wärme	Für spec. Gewichte			Korr. pro 1° Wärme
Von 0,700	bis	0,720	0,000 820	Von 0,860	bis	0,865	0,000 700
- 0,720	-	0,740	0,000 810	- 0,865	-	0,870	0,000 692
- 0,740	-	0,760	0,000 800	- 0,870	-	0,875	0,000 685
- 0,760	-	0,780	0,000 790	- 0,875	-	0,880	0,000 677
- 0,780	-	0,800	0,000 780	- 0,880	-	0,885	0,000 670
- 0,800	-	0,810	0,000 770	- 0,885	-	0,890	0,000 660
- 0,810	-	0,820	0,000 760	- 0,890	-	0,895	0,000 650
- 0,820	-	0,830	0,000 750	- 0,895	-	0,900	0,000 640
- 0,830	-	0,840	0,000 740	- 0,900	-	0,905	0,000 630
- 0,840	-	0,850	0,000 720	- 0,905	-	0,910	0,000 620
- 0,850	-	0,860	0,000 710	- 0,910	-	0,920	0,000 600

III. Viskosität und Erstarrungspunkt. Ein gutes Petroleum soll im Engler'schen Apparat (s. S. 42) nicht mehr als 1,1 Flüssigkeitsgrad bei 20° C. zeigen, damit es leicht in den Docht fliesst. Petroleum, welches im Freien benutzt wird und daher der Einwirkung der Kälte ausgesetzt sein kann, soll auch bei tiefen Temperaturen flüssig sein und der Dochtmündung bequem zufliessen. Aus diesem Grunde wird von vielen Konsumenten verlangt, dass das Petroleum noch bei bestimmten Kältegraden, z. B. — 10°, klarflüssig bleibt.

Zur Ausführung dieser Prüfung bedient man sich des S. 50 unter „Schmiermittel" beschriebenen Apparates, mittels dessen man nach Anstellun eines Vorversuchs die zu prüfenden Proben je eine Stunde lang

auf die in Frage kommende Temperatur unter Vermeidung von Bewegung abkühlt.

Amerikanisches Petroleum zeigt, wenn es nicht sorgfältig destillirt wurde, schon bei -10^0 krystallinische Paraffinausscheidungen, während russisches Petroleum stets noch bei -20^0 klar bleibt.

IV. Flammpunkt. Die Ermittelung des Flammpunktes dient zur Kennzeichnung der Feuergefährlichkeit eines Leuchtpetroleums. Die früher benutzten offenen Prober sind der verschiedenen ihnen anhaftenden Fehlerquellen wegen (S. 56 bis 61) durch die geschlossenen Prober ersetzt worden. Der in Deutschland zur Bestimmung des Flammpunktes des Leuchtpetroleums dienende officielle Abel'sche Petroleumprober setzt sich zusammen aus einem Wasserbad, welches die langsame und gleichmässige Erwärmung bewirkt, aus einem Gefäss zur Aufnahme des zu untersuchenden Petroleums und aus dem Verschlussdeckel, welcher ein in das Petroleum hineinragendes Thermometer und die Zündvorrichtung trägt. Letztere wird durch ein besonderes Triebwerk in Bewegung gesetzt.

Der Wasserbehälter W (vergl. Fig. 13) ruht mit seinem vorstehenden Rande auf dem cylindrischen Metallmantel U, der an dem eisernen Dreifuss F befestigt ist. Der Deckel des Wasserbehälters W trägt Fülltrichter und Ablaufrohr, sowie eine Hülse zur Aufnahme eines Thermometers t_1, das zur Bestimmung der Temperatur des Wasserbades dient.

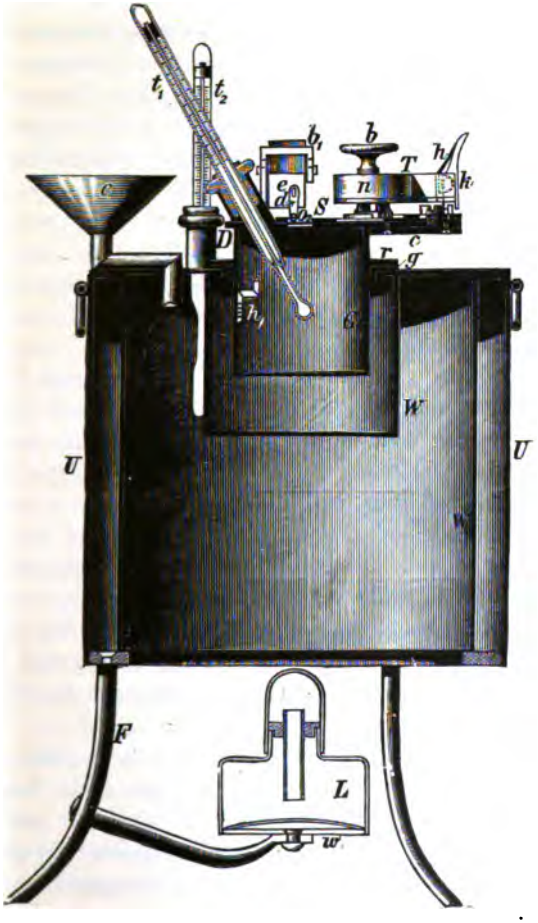
In die Mitte des Wasserbehälters W ist ein Kupfergefäss eingelöthet, welches einen von Wasser umgebenen Hohlraum bildet und einen mit einem Hartgummiring bekleideten Rand besitzt. In diesen wird ein innen verzinntes Gefäss von Messing, nachdem es bis zur Marke h_1 mit dem zu untersuchenden Petroleum gefüllt ist, eingesenkt. Mittelst eines an dem Gefäss befestigten flachen Randes ruht dasselbe auf dem Hartgummiring. Der das Petroleumgefäss verschliessende Deckel trägt ausser dem schräge eingesetzten Thermometer t_1, welches in das Petroleum hineinragt, den auf dem Deckel flach aufliegenden Schieber S, welcher durch das Triebwerk T in bestimmtem Tempo bewegt werden kann. Sowohl der Deckel als auch der Schieber sind mit entsprechenden Durchbrechungen versehen, welche in der einen Endlage des Schiebers verdeckt, in der anderen geöffnet sind.

Durch die Bewegung des Schiebers wird ein kleines, um eine horizontale Ache drehbares Lämpchen derart geneigt, dass es bei völliger Oeffnung der Durchbrechungen der Deckelplatte mit der eine kleine Zündflamme tragenden Dochthülse d durch die grösste Durchbrechung hindurch in den mit Luft und Petroleumdämpfen gefüllten oberen Theil des Petroleumgefässes hineintaucht.

Dem Apparat wird vom Verfertiger[1]) die amtliche Anweisung zur Benutzung des Apparats nebst Prüfungsbescheinigung beigegeben.

Für Petroleumsorten, welche über 50° entflammen, muss höher erhitztes, ev. siedendes Wasser als Bad benutzt werden. Bei Oelen mit einer zwischen 60 und 80° liegenden Entflammungstemperatur wird der

Fig. 13.



Luftraum zwischen Wasserbad und Petroleumbehälter mit einem Mineralmaschinenöl gefüllt. Das Wasserbad wird alsdann etwa 15° über den voraussichtlichen, durch einen Vorversuch annähernd ermittelten Flammpunkt des Petroleums gebracht. In Russland ist nach Verordnung des

[1]) Sommer und Runge, Berlin, Wilhelmstr. 142.

Finanzministeriums vom März 1897 für sämmtliche aus dem Baku- oder Batumgebiet versandten Petroleumsorten mit unter 85° liegendem Flammpunkt der Abel'sche, für höher entflammbare Petroleumsorten der Pensky-Martens'sche Prober zur Prüfung vorgeschrieben.

In Deutschland war bisher Mindesttest nach Abel 21° C. für Leuchtpetroleum, jedoch wird eine wesentliche Erhöhung derselben mit Recht angestrebt. Es ist übrigens nicht, wie vielfach angenommen wird, zu schliessen, dass die im Abel'schen Prober verhältnissmässig niedrig z. B. bei 21°, entflammbaren Oele unter anderen Verhältnissen, z. B. ausgeschüttet auf einem Stoff etc., bei Näherung einer Flamme ganz so leicht brennen als im geschlossenen Abel-Prober. In letzterem sind die Bedingungen für das Entflammen beim Nähern einer Zündflamme bedeutend günstiger als bei offener Ausbreitung des Petroleums, wie ja auch in den offenen Probern das Petroleum wesentlich höher entflammt als im geschlossenen Apparat. Schliesslich ist, abgesehen von vorstehender Thatsache, zu berücksichtigen, dass der eigentliche Brennpunkt ohnehin noch mehrere Grade höher liegt als der im Abel'schen oder offenen Prober bestimmte Flammpunkt.

V. Brennpunkt. Die Bestimmung des Brennpunktes, d. i. derjenigen Temperatur, bei welcher auf Annäherung einer Zündflamme an das Petroleum dessen Oberfläche kontinuirlich brennt, kann im offenen Abel'schen Prober erfolgen. Zu diesem Zweck arbeitet man entweder von vornherein mit offenem Gefäss, indem man ein an einem Stativ befestigtes Thermometer in das Petroleum eintaucht und von Grad zu Grad ein Zündflämmchen der Oberfläche auf 1—2 Sekunden nähert, ohne letztere zu berühren, oder man nimmt den Deckel des Abel'schen Probers unmittelbar nach Eintritt des Entflammens ab und prüft dann mit einem Löthrohrflämmchen weiter. Irgendwie längeres Verweilen des Zündflämmchens an der Oberfläche ist vor Beginn des Brennens sorgfältig zu vermeiden.

Sofern der Flammpunkt genügend hoch liegt, hat die Kenntniss des Brennpunktes sowohl beim Petroleum als auch bei den übrigen Mineralölen überhaupt wenig Interesse. Es empfiehlt sich daher, diese Bestimmung nur bei besonderen, die Feuergefährlichkeit betreffenden Fragen, z. B. bei auffällig niedrig liegendem Flammpunkt, zur Orientirung heranzuziehen.

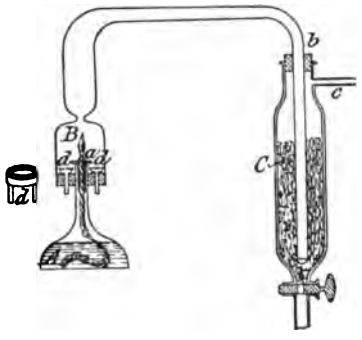
VI. Fraktionirte Destillation. Diese Prüfung giebt den werthvollsten Aufschluss über die Zusammensetzung und die wirkliche Güte eines Leuchtpetroleums. Sie wird mit dem S. 5 beschriebenen gläsernen Engler'schen Destillirapparat ausgeführt. Ein noch brauchbares Leuchtpetroleum soll höchstens 10% unter 150° und höchstens 15% über 300° destillirende Theile, also mindestens 75% Herzfraktion ent-

halten. Der Destillationsbeginn soll nicht unter 110° liegen. Je mehr über 300° siedende Theile vorhanden sind, um so schlechter brennt das Petroleum, insbesondere, wenn die Brennversuche auf längere Dauer ausgedehnt werden (s. auch S. 5 über Leuchtölfraktion).

VII. Ermittelung des Schwefelgehaltes. Seit der Verarbeitung des im Rohzustand stark schwefelhaltigen Ohiopetroleums auf Leuchtöl hat man bei der Untersuchung des Leuchtpetroleums auch das Augenmerk auf die Bestimmung des Schwefels gerichtet, da ein bemerkenswerther Schwefelgehalt leicht unangenehmen Geruch und Luftverschlechterung beim Brennen des Petroleums veranlassen kann.

Die Bestimmung des Schwefels nach Carius ist für die vorliegenden Zwecke ungeeignet, da selbst bei schlechten Petroleumsorten der Schwefelgehalt einige Zehntelprocente nicht übersteigen. Die zur genauen Bestimmung nach Carius anzuwendenden Oel- und Salpetersäuremengen wären zu gross und würden eine Sprengung des zugeschmolzenen erhitzten Glasrohrs leicht bewirken.

Fig. 14.



Sehr gut bewährt hat sich für den vorliegenden Zweck das nachfolgende, in Anlehnung an Allen's Vorschlag von Heussler, Kissling und Engler bearbeitete Verfahren, welches auch in ähnlicher Form zur Schwefelbestimmung im Leuchtgas benutzt wird. Das hier beschriebene Verfahren entspricht dem von Engler[1]) modificirten; es beruht auf der Verbrennung des Petroleums auf kleiner Lampe, Absaugen der Verbrennungsgase und Absorption derselben durch eine Lösung von Brom in Kalilauge oder Kaliumkarbonat, Fällung und Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure als Baryumsulfat. In nebenstehender Fig. 14 ist *A* ein kleiner Petroleumbehälter mit Docht und Dochthülse *a*, *B* ein Lampencylinder, der sich in einer angeschmolzenen Röhre *b* bis zum Boden des Absorptionsbehälters *C* fortsetzt. Letzterer ist mit ausgesiebten, etwa erbsengrossen Glasstückchen oder mit entsprechenden Stückchen eines Glasstabes gefüllt, hat oben am Halse ein mit Aspirator zu verbindendes Saugrohr *c* und endigt unten steil trichterartig in einen Hahnansatz; das Lampencylinderrohr sitzt luftdicht mittels Korkstopfens in *C*. Lampencylinder *B* ist auf den Hals von *A* mittels Korks aufgesetzt, in welch letzterem die Metallkapsel *d* so befestigt ist, dass die

[1]) Chem.-Ztg. 1896, S. 197.

durch die beiden Röhrchen eingesaugte Luft sich in dem ringförmigen Raum derselben verbreitet und durch das oben aufgelegte Drahtnetz oder durchlochte Metallsieb gleichmässig vertheilt zur Flamme tritt. Der kleine Petroleumbehälter fasst ca. 100 ccm Oel und hat absichtlich breiten Querschnitt erhalten, damit während des Brennens das Niveau des Oeles nicht zu sehr wechselt und gleichmässiges Brennen stattfindet. Der Abstand des Flämmchens vom Boden beträgt 9 cm.

Als Absorptionsflüssigkeit dient eine 5 proc. Pottaschelösung, die bis zur schwachen Gelbfärbung mit Brom versetzt und durch mehrtägiges Stehen oder mehrstündiges Durchleiten von Luft vollständig entfärbt wurde. Eine solche Lösung absorbirt und oxydirt die schweflige Säure der Verbrennungsgase ausgezeichnet, ist leicht vollkommen schwefelfrei zu erhalten und bietet nicht mehr die Gefahr, durch Bildung von Bromdämpfen Kautschuk etc. anzugreifen. Ausserdem ist allerdings auch noch der Apparat so eingerichtet, dass die Gase vor ihrer Absorption nur mit Glas in Berührung kommen. 20 ccm der Flüssigkeit genügen zur Beschickung des Absorptionsglases. Die Arbeit mit dem Apparate ist sehr einfach: Man füllt den Behälter mit dem Oel, wägt, entzündet den Docht, setzt den Cylinder über und aspirirt die Luft gerade so rasch hindurch, dass das Oelflämmchen, ohne zu russen, brennt. Zu heftiges Saugen muss vermieden werden, damit nicht Absorptionsflüssigkeit mit fortgerissen wird. Der Sicherheit halber kann zwischen Absorptionsglas und Aspirator noch ein leeres Fläschchen eingeschaltet werden. Da in den Laboratoriumsräumen die Luft schon oft schwefelhaltig ist, zumal wenn man Gas brennt, so verbindet man die beiden Zuleitungsröhrchen bei *d* mittels eines T-Röhrchens mit einer Luftzuleitungsröhre, die mit dem Freien kommunicirt, so dass nur reine Luft eingeführt wird. Ist die Luft des betreffenden Raumes rein, so kann der Kork mit der Kapsel *d* etc. fortgelassen werden. Man stülpt dann den Cylinder offen über das Flämmchen, so dass die Luft ungehindert direkt eintreten kann. Binnen etwa 5 Stunden, wobei eine besondere Aufsicht unnöthig ist, verbrennen 10—12 g Oel, eine genügende Menge für alle Petrole, die nicht einen abnorm niedrigen Schwefelgehalt aufweisen. Nach beendigtem Versuch wird der Oelbehälter zurückgewogen, dadurch der Oelverbrauch bestimmt und die Flüssigkeit aus dem Absorptionsgefäss durch Oeffnen des Hahns abgelassen, zum Ausspülen wieder ca. 20 ccm Wasser eingegeben, Luft durchgesaugt und wieder abgelassen, welche Operation noch ein- oder zweimal wiederholt wird. Man erhält so zusammen höchstens 100 ccm Flüssigkeit, die nur ca. 1 g Kalisalz enthält. In dieser wird man die Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise als Baryumsulfat bestimmen. Es kann nun sofort wieder frische Absorptionsflüssigkeit eingesaugt und eine neue Bestimmung ausgeführt

werden. Dabei ist es nicht nöthig, die Cylinderröhre *Bb* aus dem Gefässe *C* herauszunehmen.

F. Fischer[1]) hat ein dem obigen Verfahren ähnliches zur Schwefelbestimmung in Solaröl etc. vorgeschlagen, bei dem die Verbrennungsgase in einem schräg auf der Lampe ruhenden Allihn'schen Kühler ohne Benutzung einer Luftsaugevorrichtung abgekühlt werden. Die gebildete schweflige Säure und Schwefelsäure lösen sich in dem aus den Verbrennungsgasen niedergeschlagenen Wasser und sollen, ev. nach Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd, titrimetrisch bestimmt werden.

Ein gutes Leuchtpetroleum soll nicht über 0,02 % Schwefel enthalten. Die von Engler u. a. vor einigen Jahren geprüften Leuchtpetroleumsorten, auch solche aus Ohiopetroleum, welches jetzt recht vollkommen entschwefelt wird, entsprachen diesen Bedingungen.

VIII. Raffinationsprobe. Ein gut raffinirtes Petroleum darf mit Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,53 geschüttelt, die Säure höchstens sehr schwach gelblich färben. In neutralisirtem Alkohol-Aether gelöst, muss das Petroleum (10 ccm) bei Gegenwart von Phenolphtaleïn auf Zusatz der ersten Tropfen $^n/_{10}$ alkoholischer Natronlauge sofort Rothfärbung geben. Bei mehrtägigem Stehen muss das Petroleum völlig klar bleiben.

Die von einigen Seiten zur Prüfung des Raffinationsgrades vorgeschlagenen Laugenproben haben noch nicht die allgemeine Anerkennung der sachverständigen Techniker der Petroleumindustrie erworben. Auch Referent hat keine befriedigenden Ergebnisse mit diesen Proben erhalten. Von einer Beschreibung der Laugenproben soll daher an dieser Stelle Abstand genommen werden.

IX. Brennprobe und Leuchtwerthbestimmung. Wenn man auch im Allgemeinen aus dem Ergebniss der Destillationsprobe und der sonstigen im Vorstehenden angeführten Prüfungen zu einer brauchbaren Beurtheilung des Brennwerthes eines Leuchtpetroleums gelangt, so ist in manchen Fällen, insbesondere bei vergleichenden technischen Untersuchungen von Petroleumsorten verschiedener Herstellung bei gleicher Provenienz und gleicher oder ähnlicher Herstellung bei verschiedener Provenienz, sowie insbesondere bei Streitfällen über die Brennfähigkeit eines Leuchtöls die Anstellung direkter Brennversuche und Leuchtkraftbestimmungen nicht zu umgehen.

Man stellt diese Versuche zweckmässig auf einem Bunsen'schen Photometer mit Lummer-Brodhun'scher Prismenablesung[2]) an, wie solches von der Vereinigung der Gas- und Wasserfachmänner Deutsch-

[1]) Ztschr. f. angew. Chem. 1897, S. 302.

[2]) Abbildung und Beschreibung Bd. II, S. 639.

lands officiell zur Prüfung des Leuchtgases vorgeschrieben ist. Für die Ausführung der Petroleumprüfungen ist Folgendes zu beachten:[1])

1. Je nach der Konstruktion der Lampe, auf welcher man das Petroleum zur Bestimmung der Leuchtkraft brennt, kann die Leuchtkraft und Brennfähigkeit des Materials verschiedenartig beurtheilt werden. Insbesondere beeinflussen Art der Luftzuführung, Höhe der Cylindereinschnürung über dem Brennerrand und sonstige Cylinderform, die Art des Dochtes etc. in mehr oder weniger erheblichem Maasse das Ergebniss. Man muss daher thunlichst beim Brennversuch die für die praktische Benutzung des zu prüfenden Petroleums in Frage kommende Lampenkonstruktion wählen, insbesondere aber bei vergleichenden Bestimmungen die zu prüfenden Petroleumsorten stets auf der gleichen Lampenart brennen.

2. Einige Petroleumsorten, insbesondere das russische Nobelpetroleum, bedürfen zur vollen Entfaltung ihres Brennwerthes zu Anfang des Brennens der Einstellung einer niederen Flammenhöhe (in den ersten 5 Minuten Höhe der Flamme etwa bis zur Einschnürung des Cylinders, dann langsames Höherstellen bis zur grösstmöglichen Höhe, d. h. bis bei weiterem Höherstellen Zucken der Flamme oder Russen beginnt.) Hierauf ist zu achten, da sonst leicht Russen eintritt, und es ist mit den Messungen der Lichtstärke erst nach Einstellung der vollen Flammenhöhe und mehrstündigem Brennen (2 oder 3 Stunden) zu beginnen.

3. Die Brennversuche und Messung der Lichtstärke sowie des Petroleumverbrauchs sind thunlichst in mehreren Zeitabständen zu wiederholen und auf im Ganzen 10 Stunden auszudehnen, da die mangelhafte Brennfähigkeit mancher Petroleumsorten, insbesondere solcher mit hohem Gehalt an über 270° siedenden Theilen, sich gewöhnlich erst bei längerem Brennen zeigt. Die Lichtstärke nimmt bei derartig mangelhaften Petroleumsorten nach mehreren Stunden Brennens erheblich ab. Nach Vornahme der einzelnen Messungen empfiehlt es sich, die Flammenhöhe auf das ursprüngliche Höhenmaass wieder einzustellen.

4. Den Verbrauch an Petroleum stellt man durch Wägung des Petroleumbassins vor und nach Beendigung des Brennversuchs fest und beobachtet gleichzeitig die Höhe der verkohlten Dochtschicht. Beobachtungen über Entwicklung von Geruch durch das brennende Petroleum werden gleichfalls notirt.

5. Als Lichteinheit dient die Hefner-Alteneck-Amylacetatlampe[2]),

[1]) S. a. Eger, „Die Destillationsprodukte des Erdöls in ihrer Verwendung als Leuchtöl" u. Albrecht, Chem. Revue 1899, S. 81, 1898 S. 189, sowie Abschnitt „Lichtmessung" S. 634, II. Band, Böckmann-Lunge.

[2]) II, 636.

deren Flamme bis zur vorgeschriebenen Höhe eingestellt wird. Der Arbeitsraum ist sorgfältig zu ventiliren, wenn die Lichtemission dieser Lampe nicht schwanken soll.

X. Löslichkeit in absolutem Alkohol. Das Leuchtpetroleum ist im doppelten Volumen abs. Alkohol, meist auch in noch geringeren Mengen Alkohol bei Zimmerwärme leicht löslich. Nach Aisinman[1]) lösen sich sogar sämmtliche Erdölfraktionen bis zum spec. Gewicht 0,835, d. i. fast die meisten Leuchtpetroleumsorten in jedem Verhältniss in abs. Alkohol.

D. Putzöle aus Rohpetroleum.

Als Putzöle werden in der Regel entweder die etwa zwischen 100 und 150° oder die etwa zwischen 200 und 250° siedenden, in den werthvolleren Produkten (Leuchtöl, Schmieröl) nicht unterzubringenden Theile des Rohpetroleums benutzt, indessen finden Abweichungen von den angeführten Siedegrenzen nach oben und unten in einer nicht unerheblichen Zahl von Fällen statt. Unter den ersteren benzinartigen Produkten finden sich z. B. öfter Produkte, welche, wie das gewöhnliche Petroleumbenzin, schon bei 70° zu sieden beginnen. Entsprechend ihren Siedegrenzen sind die Putzöle entweder in allen Verhältnissen in abs. Alkohol oder nur im doppelten Volumen Alkohol löslich. Solche Produkte, welche der Schmierölgrenze nahe stehen, sind zum geringen Theil in 2 Vol. abs. Alkohol unlöslich.

Je nach den Bedürfnissen der einzelnen Betriebe, dem besonderen Verwendungszweck, werden verschiedene Anforderungen an den Grad der Feuergefährlichkeit, die Farbe etc. gestellt. Verfälschungen mit anderen Oelen kommen bei der Billigkeit der Putzöle kaum in Frage, und würden im Uebrigen, wie unter „Benzin", „Schmieröl" etc. beschrieben, gegebenenfalls nachzuweisen sein. Die specifischen Gewichte der Putzöle werden wie diejenigen der übrigen Petroleumprodukte mittelst amtlich geaichter Aräometer bestimmt. Die Flammpunkte werden, je nachdem leichter oder schwerer brennbare Produkte vorliegen, mit dem Abel'schen oder dem unter Schmieröl beschriebenen Pensky-Martens'schen Prober bestimmt. Etwaige andere, zur Identitätsprüfung, in Rücksicht auf bestimmte Lieferungsvorschriften oder Vorschriften für den Transport vorzunehmende Prüfungen werden gleichfalls nach den bei den übrigen Mineralölen üblichen Methoden ausgeführt. Hierher gehören Bestimmungen des Brennpunktes, des Flüssigkeitsgrades u. s. w.

[1]) Dingl. polyt. Journ. 1895, Bd. 297, Heft 2 und Chem. Revue 1897, Heft 12 u. 13.

E. Gasöle aus Rohpetroleum.

Die indirekt zur Beleuchtung dienenden Gasöle werden durch Zersetzung in glühenden Retorten auf Oelgas verarbeitet; sie sind nicht nur aus dem Rohpetroleum, sondern auch aus dem, letzteren verwandten Braunkohlentheer und Schieferöltheer zu gewinnen. Sie sind hell- bis braungelbe, sehr dünnflüssige Oele, welche auf der Grenze zwischen Leuchtpetroleum und Schmieröl stehen, also etwa zwischen 200 und 300° C. sieden. Im doppelten Volumen Alkohol sind sie meist zum grösseren Theil bei Zimmerwärme löslich. Die vereinzelter vorkommenden niedriger siedenden Gasöle sind wie Petroleum im doppelten Volumen Alkohol leicht löslich.

Specifisches Gewicht, Siedegrenzen, Flammpunkt dieser Oele werden zur allgemeinen Information über den Charakter der Oele oder zur Identitätskontrolle nach den früher beschriebenen Methoden bestimmt. Der Werth der Gasöle wird in erster Linie, da die Prüfung auf Verfälschungen kaum in Frage kommt, nach ihrem Vergasungswerth, d. h. Gasausbeute und Lichtstärke des gewonnenen Gases, beurtheilt. Zu diesem Zwecke dienen kleine Versuchsgasanstalten, deren Einrichtung freilich mit nicht unerheblichen Kosten verknüpft und daher nur zur grössere Fabriken und andere mit grossen Mitteln ausgestattete Institute in Frage kommt. Um auch mit kleineren Mitteln im Laboratorium den Vergasungswerth eines Gasöles bestimmen zu können, hat Wernecke vor einigen Jahren einen Laboratoriumsapparat für die genannten Zwecke konstruirt, bei welchem die Gas- und Theerausbeute von 100 ccm Oel bestimmt wird. Dieser Apparat (s. Fig. 15) ist von Helfers[1]) ausprobirt und sehr zweckentsprechend befunden worden. Das Urtheil von Helfers ist von einzelnen Praktikern der Mineralölindustrie, z. B. Eisenlohr, bestätigt worden. Andere namhafte Techniker dieser Industrie halten den Apparat jedoch für ungeeignet, weil die auf ihm festgestellten Gas- und Theerausbeuten sowie die Qualitäten des erhaltenen Gases den im Grossbetrieb erhaltenen Ergebnissen nicht parallel laufen. Es sind mithin noch weitere Urtheile, insbesondere Publikationen über die Brauchbarkeit des Apparates abzuwarten.

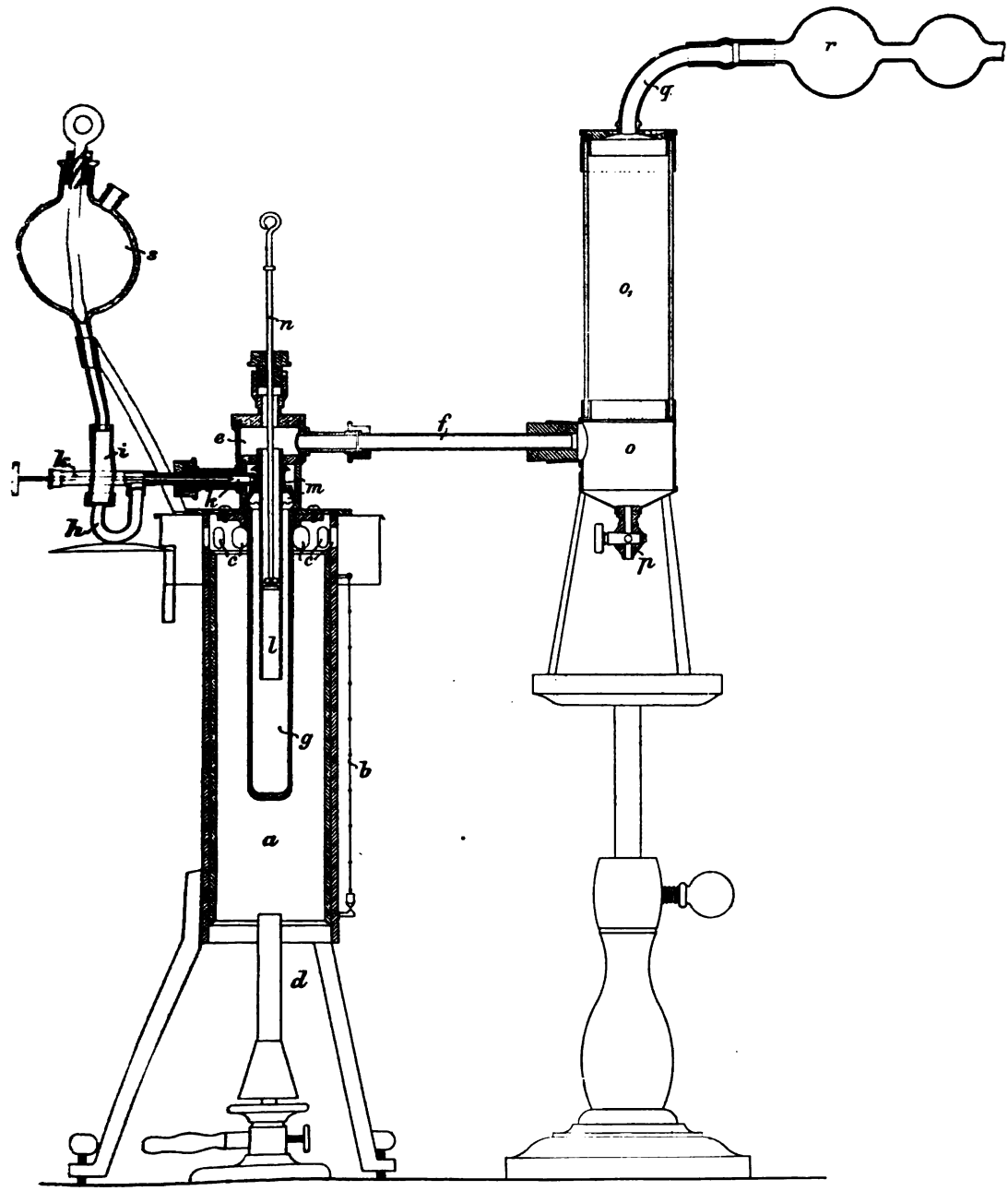
Die Handhabung des Apparates ist folgende:

Das zu prüfende Oel wird in den Hofmann'schen Fülltrichter gegeben und gelangt von dort durch den Glascylinder *i* und das U-Rohr *h* nach der Vergasungsretorte *g*. Zur Ermittelung der vergasten Oelmenge wird die Füllvorrichtung *s i h k* vor und nach dem Versuch gewogen.

---

[1]) Ztschr. f. angew. Chem. 1896, S. 451.

Fig. 15.



Retorte *g* und Theerabscheider oo_1 werden gleichfalls zur Bestimmung der Koks- und Theermenge vor und nach dem Versuch gewogen. Um eine tropfenweise Zufuhr des Oeles zu den heissen Retortenwandungen zu ermöglichen, ist in *k* das mittelst Schraube zu regulirende Nadelventil angebracht.

Nach Anheizung der im Ofen *a* befindlichen Retorte durch den Brenner *d* auf Rothglut wird die Nadel zunächst so weit als angängig zurückgeschraubt. Die Oelfüllung ist durch Drehen des Glasstabes im Fülltrichter so zu bemessen, dass das Oel im Cylinder *i* stets in der Nähe der Nullmarke schwankt und während des Versuchs 10—30 Tropfen Oel per Minute vergasen. Die Tropfenzahl ist nach der Beschaffenheit des Oeles zu bemessen; sie wird bestimmt, während sich der Cylinder *i* bis zur Nullmarke mit Oel füllt. Während der Vergasung sind Schwankungen in der Tropfenzahl und Beheizung thunlichst zu vermeiden.

Die Oeltropfen gelangen vor Eintritt in den Retortenraum zunächst auf die Vertheilungsglocke *m*, von welcher aus sie auf die rothglühenden Retortenwände herabfliessen. Die entstehenden Gase und Theerdämpfe gelangen durch das Abzugsrohr *f* nach dem Theerabscheider oo_1, und durch *q* nach dem Kondensationsrohr *r*. Die Gase ziehen von hier nach dem Gasometer, welcher zur Sammlung und Messung des entwickelten Gases dient.

Verstopfungen des Abzugsrohrs *l* der Retorte machen sich durch Steigerung des Drucks am Oelniveau im Füllcylinder *i* bemerkbar, sie werden durch den Schaber *n* ohne Unterbrechung des Versuchs beseitigt. Die Vergasung ist normal, wenn das entweichende Gas braun und der Theer dunkel gefärbt sind; weisse Farbe des Gases und hellbraune Farbe des Theers deuten auf unvollkommene Verbrennung hin.

Der Lichtwerth des Gases, berechnet auf eine mittlere Gasausbeute von 50 cbm und 100 kg Oel, ergiebt sich aus folgender Formel, in der A die Gasaubeute, C den Kokerückstand, T die Theermenge von 100 kg Oel und L die beim Photometriren beobachtete Lichtstärke des Gases darstellt:

$$L_{50} = L + \frac{(A - 50)(C + T)}{100}.$$

Bei Benutzung einer Hefnerkerze lautet die auf Vereinskerzen bezogene Formel, da eine V.K. = 1,2 H.K. ist:

$$L_{50} = L + \frac{(A - 50)(C + T)}{100} \cdot 1{,}2.$$

Die Formel gilt nur für normale Vergasung; hat also Destillation stattgefunden und ist dadurch die Gasausbeute unter 45 cbm gesunken oder ist die letztere durch zu weitgreifende Zersetzung zu hoch gestiegen, so ist die Formel ungültig.

Ein Hauptaugenmerk ist auf sorgfältige Reinigung aller Theile des Apparates zu richten.

Ueber die Gasöle aus Braunkohlen- und Schiefertheer siehe S. 34.

F. Paraffinmassen aus Rohpetroleum.

Unter „Paraffinmassen", „Paraffinschuppen" etc. versteht man feste, meist schuppige und mehr oder weniger stark durch noch anhaftendes Oel gefärbte Massen von Paraffin, welche aus den paraffinreichen Destillaten des Rohpetroleums oder Braunkohlentheers und anderer bituminöser Körper, zumeist nach Abpressen der Hauptmenge des mitgeführten Oeles, gewonnen werden und das nächste Rohmaterial für die Herstellung des Kerzenparaffins darstellen. Die Paraffinmassen werden entweder an Ort und Stelle ihrer Gewinnung auf reines Paraffin und Kerzen verarbeitet oder an andere Fabriken zur Verarbeitung auf diese Stoffe verkauft. In absolutem Alkohol sind sie nur in minimalen Mengen löslich.

Die zur Kerzenfabrikation dienenden Paraffinmassen schmelzen nahe bei 50° C.; es kommen aber auch weichere, bis nahe bei 30° C. schmelzende Paraffinmassen, sog. Weichparaffinmassen, in den Handel. Diese werden durch kaltes Abpressen der leichteren Oele erhalten und dienen zu Imprägnirungszwecken oder als Zusätze zu besonders hartem Kerzenparaffin. Die technische Untersuchung der Hartparaffinmassen ist im Abschnitt „Kerzenmaterialien" beschrieben. Hier mag nur kurz erwähnt werden, dass sich zur Untersuchung dieser Stoffe auf ihren Gehalt an wirklichem Paraffin sowohl das Verfahren von Zaloziecki als dasjenige des Ref.[1]) in gleich befriedigender Weise bewährt haben. Zur Untersuchung nach letzterem Verfahren werden 0,5—1 g Substanz im 20—25 mm weiten Reagensglas in Schwefeläther unter Vermeidung von Aetherüberschuss gelöst. In der Lösung wird mit der gleichen Menge absol. Alkohol bei — 20 bis — 21° in der S. 9 beschriebenen Weise das Paraffin gefällt. Bei zu breiiger Beschaffenheit wird der Masse noch etwas Alkohol-Aether zugesetzt; dann wird, wie beschrieben, filtrirt. Im Filtrat der ersten Fällung ist stets nach Abdampfen des Lösungsmittels nochmals der Paraffingehalt zu ermitteln. Zu der gefundenen Gesammtprocentmenge an Paraffin sind endlich in Rücksicht auf die Löslichkeit des Paraffins in Alkohol-Aether noch weitere 1% zu addiren[2]).

[1]) Siehe Mittheilungen aus den Kgl. technischen Versuchsanstalten 1898, S. 97.

[2]) S. a. Paraffinmassen aus Braunkohlentheer S. 35.

Für Weichparaffinmassen, welche mehr als Abfallprodukte anzusehen sind, giebt das Verfahren nur Vergleichswerthe, da die Weichparaffine noch bei — 20° C. in Alkohol-Aether erheblich löslich sind.

Ausser dem Gehalt an Paraffin ist in den Paraffinmassen noch ein etwaiger Gehalt an mechanischen Verunreinigungen, Wasser oder Verfälschungen nach den anderweitig beschriebenen Verfahren festzustellen.

G. Theer- und pechartige Rückstände der Mineralöldestillation.

Ausser den vorgenannten Oelen und Paraffinmassen aus Rohpetroleum kommen noch dunkle Rückstände der Dampfdestillation von Rohpetroleum in den Handel, welche zur Asphaltherstellung, Verarbeitung auf dunkle Schmieröle oder Wagenfette, Walzenschmieren etc. dienen; Als Schmiermittel sind die Rückstände geeignet, sofern sie noch dickflüssig sind oder beim Erhitzen auf dem Wasserbad flüssig werden und bei der Krack-Destillation noch erhebliche Mengen Schmieröltheile (über 50%) abgeben. Die Untersuchung dieser Rückstände kommt vielfach in Rücksicht auf die Verzollung in Frage.

Diejenigen Rückstände nämlich, welche dunkle Farbe und zugleich höhere Dichte als 1,00 besitzen, also nach einstündiger Eintauchung in Wasser von 15° C. untersinken und aus dem Engler'schen Viskosimeter bei einviertelstündigem Erwärmen auf 45° C. nicht oder nur tropfenweise oder so ausfliessen, dass der Ausflussstrahl nach 10 Sekunden ausfliesst, sind zollfrei zu belassen[1]), alle anderen dagegen als Mineralöle nach Maassgabe der Vorschriften in der vorstehenden Anmerkung 3 mit 10 Mk. zu verzollen. (Letztere Rückstände geben bei der Destillation, wie oben angedeutet, noch erhebliche Mengen Schmieröldestillate. Ferner dienen sie, in dünneren Schmierölen aufgelöst, zur Herstellung ganz brauchbarer Eisenbahnöle.)

Auch die Rückstände der Braunkohlentheerdestillation müssen den obigen Vorschriften bezüglich der Verzollung unterliegen,

[1]) Die Prüfung der Zähigkeit pechartiger Rückstände im Engler'schen Apparat bei 45° giebt wegen der diesen Versuchen anhaftenden Fehlerquellen nicht immer eine genügend sichere Grundlage zur Beurtheilung der Zollpflichtigkeit. Man sollte daher die zolltechnische Prüfung auf chemische Grundlagen, unter Hinzuziehung einfacher Schmelzproben auf Wasserbad, stellen. Löslichkeit in Benzol, einfache Destillationsprobe über freier Flamme in einer Glasretorte und Bestimmung der Destillatausbeute würden z. B. geeignete Handhaben zur Kennzeichnung des technischen Werthes der pechartigen Erdölrückstände darbieten. Auch die oben vorgeschriebene specifische Gewichtsbestimmung in Wasser von 15° C. ist nicht ganz sicher. (S. Abhandlung des Ref., Chem. Revue 1900, S. 2.)

da Braunkohlentheeröle wie in der Fachlitteratur so auch im zollamtlichen Verkehr zu den „Mineralölen" gerechnet werden. Beide Arten von Rückständen unterscheiden sich von den unter allen Umständen zollfreien Rückständen der Steinkohlentheerdestillation leicht dadurch, dass letztere in Alkohol bei Zimmerwärme meist völlig lösliche Destillate geben, deren spec. Gewicht stets grösser als 1 ist. Die Destillate der erstgenannten Rückstände sind bedeutend leichter als Wasser und meist nur zum geringen Theile alkohollöslich.

Peche, welche aus der Destillation von Fettsäuren, Wollfett und anderen animalischen oder vegetabilischen Fettstoffen herrühren, sind zollfrei. Sie enthalten aber, sofern sie stark abdestillirt und ziemlich hart sind, nicht mehr erhebliche und nach den bekannten Methoden leicht erkennbare Reste von Fettsäuren oder unverseiftes Fett und sind dann den aus Erdöl gewonnenen Pechen so ähnlich, dass ihre Unterscheidung von letzteren, besonders in Mischungen, oft sehr schwierig ist. Bei der Destillation geben sie neben Fettsäuren den Erdpechdestillaten fast gleiche fluorescirende Kohlenwasserstofföle. Wollpech giebt beim Destilliren in solchen Mengen Paraffin, dass dessen Gewinnung zur Kerzenfabrikation vielleicht lohnen mag.

Ref. hat in Gemeinschaft mit Marcusson[1]) neuerdings eine brauchbare Methode zur Auffindung auch härterer Fettpeche in Erdölpechen und Unterscheidung beider Sorten ausgearbeitet. Die Methode gründet sich darauf, dass selbst sehr geringe Fettsäure- und Fettreste in den alkoholisch-ätherischen Auszügen der harten Fettpeche angereichert und in diesen Auszügen leichter nachgewiesen werden können. Die Esterzahlen dieser Auszüge betragen, auch bei sehr harten Pechen, über 8, die Säurezahlen gleichfalls über 8, wenn die Peche noch wenigstens auf dem Wasserbad schmelzen. Bei allen Erdölpechen betragen die Säurezahlen der Auszüge höchstens 3, die Esterzahlen höchstens 5. Weichere Fettpeche haben meistens an sich schon beträchtliche Säure- und Esterzahlen, während diese bei Erdölpechen und harten Fettpechen höchstens 2 Einheiten betragen. Fettpeche, auch sehr harte Produkte, geben beim Destilliren über freier Flamme, sowie schon beim starken Erhitzen im Reagensglas unverkennbaren Akroleïngeruch; sie enthalten ferner in der Regel, im Gegensatz zu Erdölpechen, Kupferverbindungen. Ein sehr wichtiges Unterscheidungsmerkmal bietet selbst für die harten Peche endlich die Thatsache, dass das über freier Flamme erhaltene erste Viertel Destillat immer hohe Säurezahl (wenigstens 5) zeigt, während das entsprechende Destillat der Erdölpeche erheblich geringere Säuremengen enthält.

---

[1]) Chem. Revue 1900, S. 2.

H. Feste Bitumina (Braunkohle, Schiefer, Torf).

Während das Rohpetroleum fertig gebildet in der Erde vorkommt, werden Braunkohlentheer, Schiefer-, Torftheer etc. erst durch trockne Destillation aus den genannten festen bituminösen Stoffen gewonnen. Der Rohtheer wird in ähnlicher Weise wie das Rohpetroleum auf Leuchtöl (Solaröl), Putzöl, Gasöl, insbesondere aber auf Paraffin verarbeitet.

In der Industrie der festen Bitumina ist daher zunächst die Bewerthung des festen Rohstoffs durch den sogenannten Schweelversuch von Wichtigkeit.

I. Schweelversuch. Die Schweelversuche, wie sie bei der deutschen Braunkohle in Thüringen, der schottischen Bogheadkohle, dem bituminösen Schiefer (z. B. in der Messel'schen Schieferöl-Fabrik bei Darmstadt, in Schottland etc.) ausgeführt werden, dienen in erster Linie zur Bestimmung der Theerausbeute. Bei der Braunkohle wird als Nebenprodukt auch die Kokemenge ermittelt. Da sich gleichzeitig beim Schweelen der Kohle Wasser in erheblichen Mengen sowie Schweelgase bilden, so werden auch die Mengen der letzteren beiden Stoffe festgestellt.

Die Schweelkohle bildet in dem Zustande, wie sie aus der Erde gefördert wird, eine mehr oder weniger plastische, zuweilen auch schmierige, sich fettig anfühlende Masse von braunschwarzer Farbe. Im trocknen Zustande ist sie im Gegensatz zu der dunkelbraunen bis schwarzen Feuerkohle gelb bis gelbbraun gefärbt. Die besten Sorten Schweelkohle heissen Pyropissit; sie kommen zur Zeit nicht mehr vor, ihre Theerausbeute betrug 64 — 66%. Eine jetzt noch gut genannte Schweelkohle giebt nach Scheithauer 10% Theer, 52% Wasser, 32% Koks und 6% Gas und Verlust. Der schottische Schieferthon in Broxburn giebt 12% Theer, 8% Wasser, 9% Koks, 4% Gas und 67% Asche, der Schweelschiefer von Messel bei Darmstadt liefert 6 — 10% Theer, 40—45% Wasser und 40—50% Rückstand.

Torf, welcher geologisch als eine Vorstufe der Braunkohle anzusehen ist, liefert 2—6% Theer.

Bituminöser Asphalt von Hannover lieferte 29 — 34% Theer.

Zur Ermittelung der Theerausbeute vorstehend genannter Bitumina genügt nicht etwa eine Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln, sondern es muss vielmehr eine trockne Destillation in nachfolgender Weise ausgeführt werden:

In einer tarirten Retorte von nebenstehender Form (Fig. 16) aus schwer schmelzbarem Kaliglas von 150 — 200 ccm Inhalt, welche durch einen Kork mit einer kleinen cylindrischen und in Wasser gekühlten tarirten

Vorlage verbunden ist, werden 20—50 g der zerkleinerten Kohle anfänglich mit kleinerer, später mit grösserer Flamme so lange erhitzt, bis keine Dämpfe mehr übergehen. Die Vorlage ist mit einem Kork verschlossen, in welchen ein kleines Gasentbindungsrohr eingefügt ist. Bei normal geführter Schweelung (oder Destillation), welche 4—6 Stunden dauert, dürfen die entweichenden Gase entweder gar nicht oder nur vorübergehend mit kleiner Flamme bei Annäherung einer Zündflamme brennen. Das Destillat, bestehend aus weisslich bis gelblich gefärbtem trüben Wasser und Theer, wird gewogen. Durch Einstellen der Vorlage in heisses Wasser und Auffüllen von heissem Wasser wird bewirkt, dass der Theer oben schwimmt. Nach dem Abkühlen wird der erstarrte Theer durchstochen, das Wasser abgegossen und die Vorlage mit dem an der Luft getrockneten Theer gewogen, nachdem der Rest des anhaftenden Wassers mit Fliesspapier entfernt wurde. Sicherer arbeitet man nach den Erfahrungen des Referenten, wenn man nach vorsichtigem Abgiessen des Wassers, eventl. unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure den Theer durch Ausschütteln der Vorlage mit Schwefeläther auszieht und im ätherischen Auszug den Theergehalt bestimmt. Geringe Mengen von Wasser entfernt man durch Beigabe von wenig absol. Alkohol und Verdampfung des letzteren.

Fig. 16.

J. Rohtheer aus Braunkohle.

Der bei der Destillation der Braunkohle erhaltene Theer ist bei Zimmerwärme butterartig fest, gelblich braun bis dunkelbraun und riecht kreosotartig, z. Th. auch nach Schwefelwasserstoff, welcher sich bei der Theerdestillation oft in erheblicher Menge bildet. Der Theer beginnt gegen 80° C., bisweilen auch erst gegen 100° zu sieden. Die Hauptmenge der Destillate geht zwischen 250° und 350°, bei einigen Produkten zwischen 250 und 300° über. Für die Bewerthung des Theers kommen folgende Punkte in Betracht.

I. Das specifische Gewicht. Dieses schwankt je nach Ausgangsmaterial zwischen 0,820 und 0,950 (Steinkohlen- und Buchenholztheer > 1) und wird in der bekannten Weise mit Pyknometer oder Aräometer festgestellt. Nach Scheithauer wird das Gewicht bei 35° R. bestimmt. Die werthvollen Theile des Theers, Oel und Paraffin, erniedrigen, die minderwerthigen Kreosotstoffe und basischen Antheile erhöhen das Gewicht.

II. Erstarrungspunkt. Dieser liegt um so höher, je höher der Paraffingehalt des Theers ist; zur Prüfung taucht man die Quecksilber-

kugel eines Thermometers in den geschmolzenen, auf 60—70° erhitzten Theer und lässt nach dem Herausziehen des Thermometergefässes dieses, gegen Luftzug geschützt, abkühlen. Die Temperatur, bei welcher der Tropfen am Quecksilbergefäss erstarrt, ist die Erstarrungstemperatur.

III. Die **Destillationsprobe** ist die wichtigste Prüfung zur Bewerthung des Rohtheers; sie giebt den Aufschluss über die Ausbeute an leichtem Rohöl und Paraffinmasse. Man destillirt hierzu etwa 200 g Theer aus einer Retorte und fängt zunächst das Destillat bis zu demjenigen Punkt, wo ein Tropfen auf Eis erstarrt, als „leichtes Rohöl", das weitere Destillat bis zu dem Punkt, wo gelblichrothe harzige Massen übergehen, als „Paraffinmasse" auf. Die röthlichen Theile, welche Picen etc. enthalten, werden getrennt aufgefangen. Der gewogene Destillationsrückstand stellt den Koks dar; aus der Gewichtsdifferenz aller gewogenen Produkte werden Gas und Verlust berechnet. Man kann auch mit Thermometer destilliren und die Destillate nach Temperaturintervallen (bis 150°, bis 250° u. s. w.) unter gleichzeitiger Beobachtung des Verhaltens der Destillate auf Eis bestimmen.

K. Oele aus Braunkohlen- und Schiefertheer.

Die aus den Theeren der Bitumina durch Destillation des Theers, Rektifikation und Abpressen der Paraffinmassen erhaltenen Oele (Benzin, Solaröl, Putzöl, Gasöl etc.) werden fast in gleicher Weise wie die entsprechenden Produkte aus Rohpetroleum geprüft.

Für das Gasöl aus Braunkohlentheer kommen noch folgende Punkte in Betracht:

I. **Kreosotgehalt.** Ein gutes Gasöl soll nur minimale Kreosotmengen enthalten. Die Bestimmung der letzteren erfolgt durch starkes Schütteln gleicher Volumina Oel und Natronlauge von 38° Bé. Die Volumenverminderung des Oeles ergiebt den Gehalt des letzteren an Kreosot.

II. **Schwefelgehalt.** Wird in der S. 21 beschriebenen Weise ermittelt, wobei von schweren Oelen eine gewogene Menge in schwefelfreiem Leuchtöl gelöst wird.

III. **Gehalt an in konc. Schwefelsäure löslichen sog. schweren Kohlenwasserstoffen** wird nach dem S. 15 beschriebenen Verfahren ermittelt. Eisenlohr ermittelt deren Menge durch mehrfaches Ausschütteln von 300 g Oel mit je 10% konc. Schwefelsäure bis zu dem Punkte, wo das Oel keine Gewichtsabnahme mehr erleidet.

IV. **Gehalt an schweren, über 300° siedenden Oelen.** Wie Kreosot und ein hoher Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen,

so beeinträchtigt auch ein Gehalt an schwereren, über 300° siedenden Oelen den Vergasungswerth, es ist daher durch einen Destillationsversuch die Menge dieser Oele bei der Prüfung der Gasöle festzustellen.

V. Dem Gehalt an Weichparaffinen, welche sich in dem hauptsächlich aus leichteren Oelen bestehenden Gasöl finden, misst Eisenlohr[1]) eine besondere Bedeutung in Rücksicht auf den Vergasungswerth dieser Oele bei. Nach seinen Versuchen, welche auf dem bereits beschriebenen Apparat von Wernecke ausgeführt sind, ist — ceteris paribus — der Vergasungswerth um so höher, je mehr Weichparaffine zugegen sind. Die von Eisenlohr angeregte quantitative Bestimmung der Weichparaffine im Gasöl bedarf noch eingehender Durcharbeitung.

VI. Flammpunkt wird in einzelnen Fällen zur Orientirung bestimmt (s. Abschn. A, B und Schmieröle).

VII. Die Bestimmung des Vergasungswerthes nach Helfers, sowie der übrigen Punkte, welche ein summarisches Urtheil über die Brauchbarkeit der Gasöle liefert, ist S. 26 beschrieben.

Von den Schieferölen liefern die schottischen eine grössere Gasausbeute als die französischen, erstere 54—58, letztere 43—44 cbm Gas auf 100 kg Oel, die Messel'schen Schieferöle liefern 57—58 cbm Gas mit 10,5 Hefner-Kerzen, 35 kg Theer und 4,6 kg Koks. Diese Angaben haben nur Vergleichswerth für gleichartige Anlage und Vergasung.

L. Paraffinmassen, -Schuppen und fertiges Paraffin aus Braunkohlentheer.

I. Rohparaffinmasse. Die Rohparaffinmasse wird auf 2 — 3° C. abgekühlt und zwischen Filtrirpapier oder Leinewand gepresst. Von dem abgepressten und gewogenen Paraffin wird der Schmelzpunkt bestimmt.

Die genaue Bestimmung des Paraffins in diesen Massen geschieht ebenso wie in den Paraffinschuppen nach S. 29.

II. Weichparaffinschuppen aus Braunkohlentheer, welche nicht mehr als 14% Oel enthalten, werden nach Eisenlohr[2]) wie folgt auf Paraffingehalt geprüft.

0,5 g Substanz werden in 100 ccm abs. Alkohol gelöst, 25 ccm Wasser zugegeben und die Masse auf — 18 bis — 20° abgekühlt. Das Paraffin wird in der vom Ref. beschriebenen Filtrirvorrichtung unter Anwendung der Saugpumpe filtrirt und mit auf — 18° abgekühltem Alkohol von 80° Tr. ausgewaschen, bis sich das Filtrat auf Wasserzusatz

[1]) Ztschr. f. angew. Chem. 1897, S. 300 und 332 und 1898, S. 549.

[2]) Siehe oben.

nicht mehr trübt. Das Paraffin wird nach Trocknung im Vakuumexsikkator bei 35—40° bis zur Gewichtskonstanz gewogen. Die Gewichtskonstanz ist in 6—8 Stunden erreicht.

Die sonstigen Untersuchungen der Paraffinschuppen und fertigen Paraffine werden, wie S. 29 und unter Kerzenmaterialien beschrieben, ausgeführt. Hier sei nur bemerkt, dass die Schmelzpunktsbestimmung des Paraffins im Kapillarröhrchen nach den dem Ref. vorliegenden Informationen von einzelnen Kerzenfabriken den anderen Methoden gegenüber bevorzugt wird. Diese Methode gestattet nämlich die für die technische Beurtheilung werthvolle differenzirte Beobachtung des Beginns und Endpunkts des Schmelzens. Unbequemer und difficil auszuführen ist dagegen die bekannte Hallenser Methode, bei der der Beginn des Erstarrens eines auf Wasser schwimmenden flüssigen Paraffintropfens beobachtet wird.

M. Ozokerit und Ceresin.

Die Prüfung dieser Produkte ist in der Hauptsache unter „Kerzenmaterialien" behandelt. Es mag daher hier nur die zur Zeit bestehende zollamtliche Vorschrift zur Unterscheidung von Ceresin einerseits und von Paraffin sowie paraffinhaltigem Ceresin andererseits[1]) kurz erwähnt werden. Nach dieser Methode soll der Tropfpunkt der Proben durch Erhitzen eines in das Ceresin 10 mm tief getauchten Glasstabes von 3 mm Dicke im Luftbade ermittelt werden. Das Luftbad besteht aus einem 3 cm weiten Reagensglas, das durch ein Wasserbad erhitzt wird. Über 66° C. tropfendes Material soll als Ceresin, unter 66° C. tropfendes als Gemisch mit Paraffin oder Paraffin angesehen werden. Es ist einleuchtend, dass dieser Theil der Zollvorschrift zu irrthümlichen Annahmen Veranlassung geben kann, da zahlreiche Mischungen von Ceresin mit erheblichen Mengen Paraffin weit über 66° schmelzen können. Selbst reine Paraffine, besonders solche aus Bogheadkohle, können über 66° schmelzen, und minderwerthige reine Ceresine schmelzen unter 66° C.

Das Verfahren an sich giebt übereinstimmende Zahlen, wenn einige Fehlerquellen genau beachtet werden[2]). Hierher gehören die Auftragung des Ceresins, die Dicke des Quecksilbergefässes des Thermometers, welche thunlichst nicht 6 mm überschreiten soll, die Entfernung des Quecksilbergefässes und des mit Ceresin bestrichenen Stabendes von

[1]) Die Details siehe Centralblatt für das Deutsche Reich 1898, S. 274.

[2]) Mittheilungen aus den Kgl. technischen Versuchsanstalten 1899 Heft 2 und 3.

der Glaswandung des Luftbades. Beide Entfernungen sollen möglichst gleich gross sein, und sowohl Stabende wie Quecksilberkugel sollen sich möglichst nahe der Mitte des Reagensglases befinden. Das Stabende soll nur 1 bis 2 Mal in das völlig geschmolzene Ceresin unter vorheriger Abkühlung des Stabes auf Zimmerwärme eingetaucht werden. Nur solche Versuche sind maassgebend, bei denen der grösste Theil des abfallenden Tropfens klar geschmolzen erscheint. Versuche, bei denen der Tropfen in Folge ungenügender Auftragung von Ceresin am Stabende zu lange hängen bleibt, sind gleichfalls auszuschalten.

Untersuchung der Schmiermittel[1]).

Von

Dr. D. Holde.

Als Schmiermittel werden heutzutage bei Maschinen, Transmissionen, Wagenachsen, Dampfcylindern, Turbinen etc. folgende Stoffe bezw. Gruppen von Stoffen benutzt:

A. Mineralschmieröle. Sie bilden das zur Zeit sowohl des billigen Preises als auch grosser technischer Vorzüge wegen beliebteste Schmiermaterial und werden in grossen Mengen aus Russland und Amerika, zum kleinen Theil aus Galizien, bezw. Oesterreich-Ungarn importirt, zum verschwindend kleinen Theil werden sie im Inland aus deutschem Rohöl hergestellt. Grösseren Umfang besitzt im Inland die Fabrikation von Schmierölen aus ausländischen Roh- und Halbfabrikaten.

Je nach dem Verwendungszweck benutzt man theurere helle, d. h raffinirte Oele oder dunkle, z. Th. raffinirte oder gar nicht raffinirte Mineralschmieröle. Derartige Oele bestehen aus den hochsiedenden (über 300° C.) destillirenden Theilen oder den undestillirten dickflüssigen bis salbenartigen Rückständen des Rohpetroleums. Diese allen Mineralschmierölen eigenartige Zusammensetzung bedingt zwei unerlässliche, nach Bedürfniss abzustufende Eigenschaften solcher Oele: die schwere Verdunstbarkeit, sowie dementsprechende Volumenbeständigkeit und geringe Feuergefährlichkeit einerseits und andererseits eine gewisse Zähflüssigkeit, welche das Oel im Gegensatz zu den leichteren Rohpetroleumdestillaten (Benzin, Petroleum, Putzöl) je nach dem Verwendungszweck befähigt, unter den herrschenden Druckverhältnissen noch eine genügende Schichtendicke zwischen den aneinander gleitenden Metallflächen zu bilden.

[1]) Der Abfassung dieses Abschnittes wurde in der Hauptsache des Ref. Buch „Untersuchung der Schmiermittel etc." (Berlin 1897, Verlag von J. Springer) unter Berücksichtigung der neueren Erfahrungen zu Grunde gelegt.

Man kann die Mineralschmieröle je nach der Verwendungsweise in folgende Unterklassen eintheilen:

1. Spindelöle für Spinnereimaschinen, unter sehr geringem Druck gehende leichtflüssige helle Oele vom Flüssigkeitsgrad nach Engler (fe) 5—12 bei 20°, Flammpunkt Pensky-Martens (fp) 160—200° C.

2. Eismaschinen- oder Kompressoröle, leichtflüssig, fe bei 20° = 5—7, Erstarrungsgrenze (ep) unter — 20° C. fp Pensky zwischen 140 und 180° C. Diese Oele müssen entsprechend ihrer Verwendungstemperatur (bis — 20° C.) eine sehr tiefliegende Erstarrungsgrenze haben.

3. Leichte Maschinen-, Transmissions-, Motoren- und Dynamoöle, mässig zähflüssig, fe bei 20° C. 13—25, fp Pensky 160 bis 210°.

4. Schwere Transmissions- und Maschinenöle, zähflüssig, fe bei 20° C. 25—45, in einzelnen Fällen bis 60, fp Pensky 160—210°.

Die vorgenannten Gruppen von Oelen sind in der Regel raffinirt und im Reagensglas bräunlichgelb bis braunroth gefärbt, einzelne theurere Oele der Gruppen a — c sind sogar farblos. Minderwerthige schwere Maschinenöle sind im Reagensglas undurchsichtig.

5. Dunkle Eisenbahnwagen- und Lokomotivöle, fe für Sommeröle bei 20° = 45 — 60, für Winteröl 25—45, fp Pensky über 140° C. ep für Sommeröl unter — 5°, für Winteröl unter —15° C. Vorstehende Eigenschaften verlangen die preussischen Staatsbahnen.

6. Dampfcylinderöle, höchstsiedende Destillationsprodukte von sehr dickflüssiger bis salbenartiger Beschaffenheit, die entweder bei Zimmerwärme oder mehrere Grade über 0 zu dünnsalbigen Massen erstarren; fe beträgt bei 50° C. = 23 — 45. Je nachdem sie ganz oder theilweise destillirt oder undestillirt sind, sind sie von braunrother Farbe und durchscheinend oder grünschwarz und undurchsichtig. Bei auffallendem Lichte sind auch die destillirten helleren Oele meist graugrün. Der Flammpunkt liegt je nach der Qualität des Oeles zwischen 220 und 315° C.

B. Fette Oele. Von diesen werden hauptsächlich folgende benutzt: Rohes und raffinirtes Rüböl, Senfsaatöl, Olivenöle (Baumöl), Ricinusöl, Klauenfette und Knochenöle, Spermacetiöl, Talg (zur Stopfbüchsenschmierung bei Dampfcylindern), Palmöl, Wollfett, Thran. Rohes Rüböl wird sehr viel in Mischung mit dunklen Mineralölen zur Schmierung von Lokomotivcylindern benutzt. Olivenöl und Ricinusöl werden auf Dampfschiffen, das Ricinusöl insbesondere in den heissen Regionen verwendet. Wollfett wird erst neuerdings und zwar meist in Mischung mit Mineralöl etc. als Schmiermittel in Anwendung gebracht.

C. Mischungen von fetten Oelen und Mineralölen werden in recht grossem Maassstabe benutzt. In kleinen Mengen (2—12%) sind Zusätze von Klauen- und Knochenfetten zu dickflüssigen Mineralcylinderölen dort beliebt, wo nicht Condensed Dampf benutzt wird.

D. Konsistente Fette, d. i. Aufquellungen von Kalkseifen (evtl. gemischt mit Alkaliseifen) in Mineralölen unter Beimischung von einigen Procenten Wasser. Sie werden in Rücksicht auf Sparsamkeit und bequeme Handhabung der Schmierung hauptsächlich zur Schmierung von Transmissionen, Leerscheiben, Kurbelzapfen etc. benutzt; ihr Fliesspunkt liegt in der Regel zwischen 70 und 80° C.

Geringerwerthige Abarten der konsistenten Fette sind die Wagenfette, welche zur Schmierung von Wagenrädern bei kleineren Fuhrwerken etc. dienen. In ihnen sind öfter neben Kalkseife Steinkohlentheeröl, Harzöl und andere minderwerthige Oele, ferner erhebliche Mengen freier Kalk, Sand, Schwerspath etc. zugegen. Zahnrad-, Treibriemen- und Walzenschmieren, die auch zu den konsistenten Schmieren zu rechnen sind, haben sehr wechselnde Zusammensetzung, s. a. S. 30 „Erdölpeche".

E. Emulgirbare Mineralöle bestehen aus flüssigen Auflösungen von Ammoniak- oder Alkaliseifen in hellen Mineralölen (evtl. unter Alkohol- und Benzinzusatz); sie dienen hauptsächlich zur Schmierung von Werkzeugmaschinen. Ihre Fähigkeit, sich mit grossen Mengen Wasser zu milchigen Flüssigkeiten zu emulgiren, welche ein schnelles Rosten der zu kühlenden Metalltheile verhindern, lässt sie als geeignete Schmiermittel für den genannten Verwendungszweck erscheinen.

Ausser den vorgenannten Hauptgruppen von Schmiermitteln werden noch folgende Specialöle und Fette u. a. benutzt:

F. Kautschuköle, d. i. Auflösungen von geringen Mengen unvulkanisirtem Kautschuk in Mineralölen verschiedener Konsistenz; sie dienen zur Maschinenschmierung, zur Schmierung von Fahrrädern etc.

G. Mischungen von Graphit mit Fetten und Oelen werden zum Schmieren von Fahrradketten, zum Abstellen von Heissläufern bei Lagern und neuerdings auch versuchsweise zum Schmieren bei Dampfcylindern und Lokomotiven (Schiebern) benutzt.

Als Verfälschungsöle etc. kommen bei Schmiermitteln Harzöl, Theeröl, Theer, Harz u. s. w. in Frage.

A. Mineralöle.

I. Aeussere Erscheinungen. Die Beobachtung der Farbe, Durchsicht, des Geruchs, der Konsistenz geben für den geübten Beobachter bereits werthvollen Anhalt für die Beurtheilung, Klassificirung des Ma-

terials und den Gang der Untersuchung. Die genannten Eigenschaften sind daher bei jeder vollständigen Prüfung eines Mineralschmieröls zu ermitteln.

Zur Beobachtung der Farbe, Durchsicht und Fluorescenz genügt es in der Regel, das Oel in ein Reagensglas von 15 mm Weite einige cm hoch aufzufüllen. Im Bedarfsfall giebt man auch die Farbe in 10 cm weiter Schicht an. Für genaue Messungen der Farbe, wie sie von einzelnen Fabriken nicht nur bei Leuchtölen, sondern auch bei Maschinenölen etc. vorgenommen werden, sind Kolorimeter von Stammer etc. zu benutzen (siehe Petroleum S. 16).

Die Farbe variirt bei den Maschinenölen von wasserhell über gelb, röthlichgelb etc. bis blutroth im durchfallenden Licht. Die nicht mit Entscheinungsmitteln (Nitronaphtalin, Anilinfarbstoffen) behandelten hellen Oele zeigen sämmtlich Fluorescenz, welche bei amerikanischen Oelen sich durch stark grasgrünen, bei russischen durch bläulichen Schimmer in dünner Schicht auszeichnet.

Ist man bezüglich des Vorhandenseins der Fluorescenz im Zweifel, so entscheidet die Aufbringung eines Tropfens Oel auf eine Unterlage von schwarzem Glanzpapier; fluorescirende Oele erscheinen hierbei schön blau, entscheinte gelblich, bezw. farblos. Ueber den Nachweis von Entscheinungsmitteln siehe S. 75.

Oele, welche erhebliche Mengen Destillationsrückstände enthalten, also nicht vollständig überdestillirt wurden, sind braun- bis grünschwarz gefärbt und im Reagensglas undurchsichtig. Hierher gehören die billigeren Eisenbahnwagen- und Lokomotivöle, Bergwerks- und sonstige Kleinbahnöle. Fast sämmtliche Maschinenöle sind destillirt, also im Reagensglas durchsichtig. Unter den Dampfcylinderölen finden sich im Reagensglas röthlich durchscheinende Destillate und grün- oder braunschwarze Rückstände von undurchsichtiger Beschaffenheit. Feste Theilchen, welche sich in dünner Schicht bei Cylinderölen zeigen, rühren entweder vonParaffin, Pechtheilchen oder von Erdwachs her. Letzteres wird zur künstlichen Verdickung vereinzelt russischen Cylinderölen beigefügt.

Feine Trübungen in hellen Oelen rühren oft von Wasser her.

Zur Beurtheilung der Konsistenz nach der äusseren Erscheinung kann man folgende Unterschiede festsetzen:

dünnflüssig oder petroleumartig,
wenig zähflüssig oder spindelölartig,
mässig zähflüssig, entsprechend leichten Maschinenölen,
zähflüssig, entsprechend schweren Maschinenölen,
dickflüssig, entsprechend flüssigen Cylinderölen,
salbenartig (dünn- oder dicksalbenartig),

schmalzartig,
butterartig,
talgartig.

Dampfcylinderöle zeigen, in Folge von Bewegung und Temperaturschwankungen vor der Prüfung, öfter bedeutende Schwankungen ihrer Konsistenz; das eine Mal erscheinen sie nicht fliessend, das andere Mal fliessend. Um nun eine thunlichst einheitliche Beurtheilung der Konsistenz zu erzielen, werden diese Oele im 15 mm weiten Reagensglas 3 cm hoch aufgefüllt, 10 Minuten im kochenden Wasserbad erwärmt und dann vor der Prüfung ihrer Konsistenz noch 1 Stunde unter Vermeidung von Bewegung im Wasserbad von 20° C. belassen. Die Prüfung geschieht durch Umdrehen des Probeglases.

Mechanische Verunreinigungen, wie Strohtheilchen, Spundfasern etc., welche man bei hellen Oelen schon in der Probeflasche oder beim Umgiessen erkennt, lassen sich bei dunklen Oelen beim Durchgiessen durch ein feinmaschiges Sieb erkennen. Zu empfehlen ist $^1/_3$ mm Siebmaschenweite. Durch ein solches Sieb sind wenigstens 250 ccm Oel zu giessen.

II. Flüssigkeitsgrad. Die genaue Bestimmung des Flüssigkeitsgrades der Oele erfolgt jetzt nahezu allgemein bei technischen Behörden und in den Mineralölfabriken des In- und Auslandes auf dem Engler'schen Apparat. Die zur Zeit maassgebende Konstruktion dieses Apparates ist aus Fig. 17 und 18 ersichtlich.

Wie die ersten Viskosimeter von Vogel, Colemann, Fischer u. A., so gestattet auch der Engler'sche Apparat nur eine Ordnung der Oele nach ihrer Zähflüssigkeit durch Ermittlung ihrer Ausflusszeiten aus einem engen Röhrchen von vorgeschriebener Weite und Länge unter gleichen Fliessbedingungen, d. h. gleicher Anfangsdruckhöhe und Temperatur[1]). Die mathematisch genaue Vergleichung der absoluten inneren Reibung muss auf besonders hierfür konstruirten komplicirteren Apparaten, wie dem Traube'schen[2]) oder demjenigen von Petroff[3]) erfolgen. Für die Bedürfnisse der Praxis und der zolltarifarischen Unterscheidung hat sich der Engler'sche Apparat als ausreichend erwiesen[4]).

[1]) Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 1885, No. 45, S. 882.

[2]) „Mittheilungen" 1888, Ergänzungsheft III, S. 20.

[3]) Grossmann, Die Schmiermittel, Wiesbaden, Kreidel's Verlag.

[4]) Wischin und Singer empfehlen, den Lamansky-Nobel'schen Apparat an Stelle des Engler'schen einzuführen, indessen ist dieser Empfehlung aus dem oben angedeuteten Grunde und insbesondere wegen der grösseren Einfachheit in der Handhabung des Engler'schen Apparates in der Praxis bisher noch keine weitere Folge gegeben worden. (Chem. Revue 1897, 89 und 243.)

In Fig. 17 zeigt *A* das Ausflussgefäss, welches bis zu den Markenspitzen *c* mit 240 ccm des zu prüfenden Oeles gefüllt wird[1]). Das aus Platin bestehende 20 mm lange, oben 2,9, unten 2,8 mm weite Ausflussröhrchen *a* wird vor der Füllung mit dem hölzernen, durch den Gefässdeckel A_1 geführten Stift *b* verschlossen. *B* ist ein Erwärmungsbad, das nach Bedarf mit Leitungswasser oder hochsiedendem Mineralöl gefüllt wird und zur Regulirung der Temperatur des zu prüfenden Oeles dient. Der Dreifuss *D* trägt den Apparat; an einem der Füsse von *D* ist der zur Erwärmung dienende Kranzbrenner *d* verschiebbar angebracht.

Fig. 17.

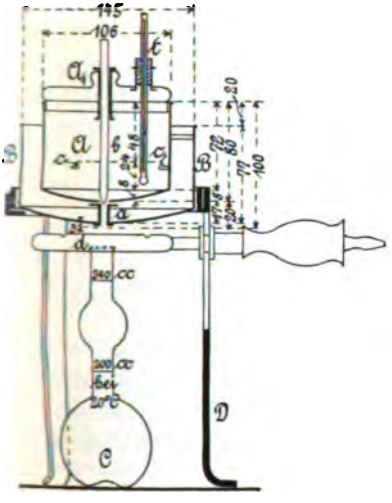


Fig. 18.

Der Messkolben *C*, welcher bei 200 und 240 ccm Marken besitzt, dient zum Auffangen und Messen des ausfliessenden Oeles bezw. Wassers.

Als Flüssigkeitsgrad gilt der Quotient aus der Ausflusszeit von 200 ccm Oel (bei der Versuchstemperatur bestimmt) und der Ausflusszeit von 200 ccm Wasser bei 20° C.

Der Apparat wird mit Aichschein der Grossherzoglich Chemisch-Technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt zu Karlsruhe versehen in den Handel gebracht. Der Aichschein erstreckt sich auf Kontrolle der Abmessungen, der Thermometer und der Ausflusszeit

[1]) Das Gefäss geaichter Apparate ist innen stark vergoldet, um etwaiger Beschädigung durch säurehaltige Oele zu widerstehen.

von 200 ccm Wasser. Es empfiehlt sich jedoch, den letzten Werth von Zeit zu Zeit, etwa alle Jahre, selbst zu kontrolliren[1]). Hierbei ist auf ruhige Wasseroberfläche im Ausflussgefäss vor Beginn des Laufenlassens, sorgfältig von Fett befreite Oberfläche und gehörige Benetzung des Platinröhrchens zu achten, da sonst die Ergebnisse leicht zu hoch ausfallen. Bei normaler Beschaffenheit des Apparates muss die Ausflusszeit zwischen 50 und 52 Sekunden liegen.

a) Bestimmung der Ausflusszeit von Oelen. Helle Oele, bei denen man die oben erwähnten mechanischen Verunreinigungen bemerkt, und undurchsichtige Oele werden vor den Versuchen stets durch ein feines Drahtsieb von $^1/_3$ mm Maschenweite bei Zimmertemperatur gegossen. Bei Zimmertemperatur nicht fliessende Cylinderöle werden zuvor so weit erwärmt, dass sie bequem durchgegossen werden können. In das Versuchsprotokoll wird ein Vermerk über den Befund an Siebrückständen aufgenommen.

Nach Einfüllung des Oeles in den sorgfältig gereinigten Apparat wird es unter geeigneter Erwärmung durch das Wasserbad auf die Versuchstemperatur gebracht, wobei öfter mit dem Thermometer umgerührt wird. Alsdann lässt man das Oel unter Beobachtung des Chronoskops frei in den untergestellten Messkolben einfliessen und arretirt das Uhrwerk, sobald die Marke 200 am Messkolben erreicht ist. Die Art der Regulirung der Temperatur unter Benutzung des Kranzbrenners während des Versuchs ist Sache der Uebung und dem Belieben des Einzelnen zu überlassen.

Bei höheren Temperaturen hält man das Bad stets um einige Zehntel, nämlich um etwa 0,2° bei 30°, 0,4 bei 40°, um 0,6 bei 50° wärmer, als es der Versuchstemperatur entspricht. Dieser Unterschied steigert sich bis auf etwa 4—5 Grad bei 150°, wobei natürlich aussen ein Oelbad benutzt wird.

Nach Ablesung der Ausflusszeit von 200 ccm Oel lässt man das Oel aus dem Apparat völlig auslaufen, indem man inzwischen schon für den etwaigen nächsten, bei einem höheren Wärmegrade auszuführenden Versuch das Bad entsprechend erwärmt. Sobald das Oel aus dem Apparat nicht mehr austropft, stellt man unter schätztungsweiser Messung des im Apparat zurückgebliebenen Oelvolumens und Beobachtung der ausgeflossenen Oelmenge den Auffüllungsfehler gegenüber der normalen Auffüllungsmenge fest. Hierbei ist noch auf die Veränderung des Volumens Rücksicht zu nehmen, welche das ausfliessende Oel etwa durch Abkühlung erlitten hat[2]). Man bringt alsdann eine Korrektur für die Zeit

[1]) Einzelheiten s. Holde, Untersuchung der Schmiermittel etc. 1897.

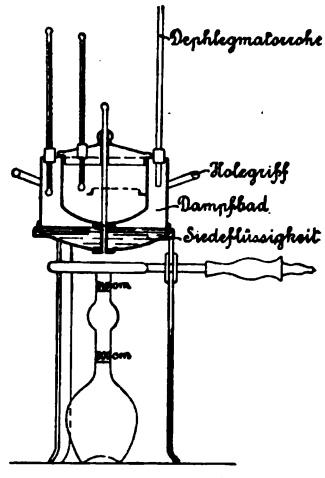
[2]) Für je 10° Erwärmung dehnen sich 240 ccm Oel um 1,7 ccm aus.

an, welche auf je 5 Minuten Ausflusszeit für 1 ccm Auffüllungsfehler ± 1 Sekunde beträgt[1]).

Ist die Bestimmung, was meistens genügt, nur bei einem Grad oder bei zwei Wärmegraden gewünscht, so werden für jeden Grad je zwei Bestimmungen ausgeführt, aus welchen das Mittel gebildet wird. Sonst werden in der Regel zwischen 2 Grenztemperaturen 5 Bestimmungen bei geeigneten Punkten ausgeführt. Aus den zu einer Kurve vereinigten Ergebnissen werden die Ausflusszeiten für die gewünschten Wärmegrade entnommen.

Bei Bestimmungen bis zu 50° C. dürfen die Wiederholungsversuche um ± 0,5%, bei höheren Temperaturen um ± 1% vom Mittel abweichen.

Fig. 19.



Der Flüssigkeitsgrad von Maschinenölen, Wagenölen, Transmissionsölen etc. wird in der Regel bei + 20 und + 50° C., derjenige von Dampfcylinderölen bei 50, 100 und 180° C. bestimmt. Für die letztgenannten Bestimmungen kann man ein hartgelöthetes Viskosimeter mit geschlossenem Bad von der nebenan skizzirten Form (Fig. 19) benutzen, bei dem die gewünschte Temperatur durch siedende Flüssigkeiten (Wasser 100°, Anilin 180°, Nitrobenzol 220°) erzeugt wird. In Rücksicht auf die starke Ausdehnung, welche die Oele bei vorstehenden Versuchen im Apparat erleiden, füllt man, entsprechend der oben angegebenen Korrektur für die Ausdehnung, weniger Oel ein und nimmt die genaue Einstellung des Oelvolumens auf die Markenspitze am besten erst vor, nachdem das Oel annähernd die Versuchswärme erlangt hat. Dieses Vorgehen empfiehlt sich für alle Versuche bei höheren Temperaturen.

Bei den Schmidt'schen Heissdampfmaschinen werden die Oele sogar Temperaturen bis 320° C. ausgesetzt. Bestimmungen des Flüssigkeits-

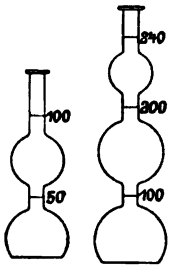
[1]) Bei Apparaten mit sauber gearbeiteten Einfüllspitzen kann man es durch sorgfältiges Einstellen des Oelniveaus und gute Uebung erreichen, dass die eingefüllte Oelmenge nur mit einem Maximalfehler von ± 2 ccm gegenüber der vorgeschriebenen Auffüllung behaftet ist. Unter dieser Bedingung kann man von der Anbringung der Zeitkorrektur für die Auffüllung absehen, weil die entstandenen Fehler zu gering sind. In anderen Fällen ist aber die Berücksichtigung der oben gekennzeichneten Korrektur nothwendig.

grades bei dieser Temperatur scheitern an der zu starken Verdampfung der Oele und der Schwierigkeit, eine sichere Löthung des Apparates zu erzielen. Abgesehen davon sind aber bei so hohen Temperaturen überhaupt keine praktisch in Frage kommenden Unterschiede in der Viskosität der Oele vorhanden.

b) Abkürzung der Ausflussversuche bei Oelen durch Bestimmung der Ausflusszeit kleinerer Flüssigkeitsvolumina.

1. Bei normaler Anfangsauffüllung von 240 ccm. Einem empfindlichen Mangel der gewöhnlichen Versuchsausführung beim Engler-schen Apparat, der zeitraubenden, bisweilen stundenlang währenden Versuchsdauer kann man dadurch begegnen, dass man beim Ausflussversuch die Ausflusszeit kleinerer Flüssigkeitsvolumina bestimmt und aus derselben die vorgeschriebene Ausflusszeit von 200 ccm berechnet. Es stehen nämlich die Ausflusszeiten kleiner Volumina, z. B. 50 oder 100 ccm, der Oele im Engler'schen Apparat zu der Ausflusszeit der vorgeschriebenen 200 ccm in genau proportionaler Beziehung, vorausgesetzt, dass die Oele nicht zu dünnflüssig sind. Man braucht die Ausflusszeiten von 50 ccm Oel nur mit 5, diejenigen von 100 ccm mit 2,35 zu multipliciren, um die Ausflusszeiten von 200 ccm zu erhalten. Bei zu dünnflüssigen Oelen, ebenso bei Wasser gilt diese gesetzmässige Beziehung nicht mehr, sie hat jedoch nach den bisherigen Ermittlungen für alle Oele, von welchen 200 ccm wenigstens 3 Minuten bei der Versuchswärme fliessen, Gültigkeit und kann aus diesem Grunde zur Abkürzung der Ausflussversuche benutzt werden. Als Messgefässe dienen die nebenstehend abgebildeten Kolben (Fig. 20 und 21).

Fig. 20 und 21.



2. Bei kleiner Anfangsauffüllung, z. B. 45 ccm. Nicht immer stehen zur Ausführung der Viskositätsbestimmung so grosse Mengen Oel zur Verfügung, wie sie zur Vornahme der üblichen und wie vorstehend abgekürzten Versuche nach Engler nöthig sind. Dies ist z. B. besonders der Fall, wenn aus Oel- und Fettgemischen das Mineralöl nach Spitz und Hönig (s. „Oele und Fette“ zur Prüfung auf seine physikalischen Eigenschaften extrahirt wird. In grösseren Mengen als 40—50 g das Oel zu extrahiren, ist mit recht erheblichen Umständlichkeiten verknüpft, zumal wenn nur wenige Procente des Mineralöls in dem Gemisch vorhanden sind. Auch in solchen Fällen kann man sich der abgekürzten Viskositätsbestimmung bedienen, indem man eine kleinere, vor dem Versuch auf 20° C. erwärmte Oelmenge, z. B. 45 ccm, in den Engler'schen Apparat einfüllt und die Ausflusszeit von 20 ccm Oel unter Verwendung geeigneter Messcylinder bestimmt. Um für diesen Fall die Ausflusszeit von

200 ccm Oel zu berechnen, ist die Fliesszeit von 20 ccm mit 7,24 zu multipliciren. Das Bad des Apparates bringt man zweckmässig vor Einfüllung des Probeöles gleichfalls auf die erforderliche Versuchstemperatur. Statt der Ausflusszeit von 20 ccm und des Auffüllungsvolumens

Fig. 22.

von 45 ccm kann man natürlich auch andere Volumina für die Auffüllung und Bestimmung der Ausflusszeit wählen, nachdem man durch Vergleichsversuche an verschiedenen Oelen die Umrechnungskoeficienten für die Ermittlung der Normalausflusszeit von 200 ccm festgestellt hat[1]).

[1]) Leopold Gans hat z. B. die folgenden Umrechnungskoëfficienten ermittelt (Chem. Revue 1899 S. 221):

Anfangsauffüllung	45	50	60	120
Ausflussmenge	25	40	50	100
Umrechnungskoëfficient für Ausflusszeit von 200 ccm .	5,55	3,62	2,79	1,65

Endlich kann man auch die Ausflusszeiten von kleinen Oelmengen in Büretten oder ähnlichen Gefässen feststellen, nachdem man die Umrechnungskoefficienten für die Bestimmung der Normalzeiten nach Engler durch Vorversuche ermittelt hat.

c) Vierfaches Engler'sches Viskosimeter nach A. Martens. Für gleichzeitige Flüssigkeitgradsbestimmung mehrerer Oele hat sich das in Fig. 6 abgebildete vierfache Viskosimeter von Martens, bei welchem 4 Engler'sche Ausflussgefässe in einem einzigen Wasserbade *W* vereinigt sind, gut bewährt. Bei dieser Anordnung lässt sich die Temperatur des Bades bequem durch das mit Schaufeln versehene, von der Turbine *RS* getriebene Rührwerk *T*, und nöthigenfalls durch Zufliessenlassen von kaltem Wasser bei *E* oder durch Erwärmung des Bades mittelst kleiner Gasflamme bequem und schnell regeln. Ausserdem wird eine erhebliche Zeitersparniss dadurch gewonnen, dass mehrere Oele gleichzeitig neben einander bei gleicher und durch dasselbe Bad geregelter Temperatur geprüft werden können. Die Zeitablesung kann an einer einzigen Uhr erfolgen, indem man die Oele nach einander in Zeitabständen von 10 zu 10 Sekunden ausfliessen lässt und die Anfangszeiten des Fliessens notirt.

Bei 100° C. lassen sich unter schneller Erzielung der vorgeschriebenen Temperatur die Versuche ausführen, wenn man auf eine der Tüllen des Wasserbades ein langes, oben etwas spitz auslaufendes Dephlegmatorrohr aufsetzt, die übrigen Tüllen des Bades verschliesst und das im Bade nur mässig hoch aufgefüllte Wasser beständig im Sieden erhält.

d) Veränderungen des Flüssigkeitsgrades. Der Flüssigkeitsgrad einzelner dunkler Oele, welche feine feste Paraffin- oder Pechtheilchen suspendirt enthalten, kann in Folge von starken Temperaturschwankungen vor dem Versuche Veränderungen bis zu 15% bei gleicher Temperatur zeigen. Diese Veränderungen äussern sich in einer Erniedrigung des Flüssigkeitsgrades bei Zimmerwärme, z. B. 20° C., durch vorangehendes Erhitzen und in einer Erhöhung dieses Flüssigkeitsgrades durch starkes Abkühlen. Sie dürften in einigen Fällen (s. a. S. 49) einerseits in der durch Erhitzen erfolgten Schmelzung und bei kurzem Abkühlen auf Zimmerwärme nicht wieder vollständig stattgehabten Abscheidung der festen Theilchen, andererseits in der durch starkes Abkühlen erfolgten Ausscheidung und beim Erwärmen auf 20 bezw. 15° C. nicht wieder gänzlich erfolgten Schmelzung fester Theilchen ihren Grund haben. Man muss vorstehenden Erscheinungen dadurch Rechnung tragen, dass man Schwankungen von ± 7,5% im Flüssigkeitsgrad dunkler Oele bei Zimmerwärme zulässt oder den Flüssigkeitsgrad nach bestimmt gewählter Vorbehandlung, z. B. unmittelbar nach dem Erhitzen auf 100°, bestimmt.

III. Verhalten in der Kälte. Um das Gefriervermögen der Mineralöle in einwandfreier Weise festzustellen, sind folgende Eigenthümlichkeiten dieser Oele zu beachten:

Werden Mineralöle, während sie aus dem tropfbar flüssigen in den salbenartig festen Zustand übergehen, mehr oder weniger lebhaft bewegt, so kann das Gefrieren in Folge von Zerstörung der gebildeten netzartigen Paraffin- oder Pechausscheidungen wesentlich verzögert werden. Die Abkühlung muss daher bei Mineralölen unter thunlichster Vermeidung von Bewegung erfolgen.

Die Abkühlung auf die in Frage kommende Temperatur muss wenigstens 1 Stunde dauern, da die Abscheidung der festen Paraffintheilchen etc. nicht momentan, sondern langsam vor sich geht.

Durch ein der Abkühlung vorangehendes Erhitzen der Mineralöle auf höhere Wärmegrade kann in Folge molekularer Umlagerungen einzelner Bestandtheile des Oeles oder mechanischer Aenderungen der Ausscheidungen der Paraffin- oder Pechtheile im Oel eine Verschiebung der Gefriergrenze bezw. eine Aenderung des Fliessvermögens bei niedriger Temperatur erfolgen. Solche Aenderungen können auch eintreten, wenn das erhitzte Oel auf Zimmerwärme gebracht und dann wiederholt auf die in Frage kommende Temperatur abgekühlt wird. Schon bei Transporten der Oele, oft auch nur bei längerem Lagern, können so starke Temperaturschwankungen in den Oelen vorkommen, dass einzelne Oele, im ursprünglichen Zustande ohne weitere Behandlung geprüft, zu verschiedenen Zeiten ganz erheblich verschiedenes Fliessvermögen im U-Rohr bei den vorgeschriebenen Prüfungstemperaturen zeigen.

Fig. 23.

Helle Mineralöle können fast völlig klar erscheinen, während sie bereits einen gelatinös starren Zustand angenommen haben.

Bei der Untersuchung handelt es sich nun entweder darum, festzustellen, ob und in welchem Grade das Oel bei einer vorgeschriebenen Temperatur (— 5 oder — 15° C. etc.) flüssige Beschaffenheit zeigt, oder es ist zu ermitteln, bei welcher Temperatur das Oel die ersten Ausscheidungen giebt, und wann es schliesslich aus dem tropfbar flüssigen in den salbenartig festen bis harten Zustand übergeht. Da diese Feststellung ohne ungefähre Kenntniss der Gefriergrenze des Oeles eine Reihe von je einstündigen Abkühlungen auf eine grössere Zahl von Temperaturgraden erfordern würde, so führt man zur ungefähren Orientirung einen rohen Vorversuch aus, indem man nach nebenstehender Skizze (Fig. 23) das Probeöl im Reagensglas in eine Mischung von Eis und Viehsalz bringt und unter zeitweisem Neigen des Glases nach

momentanem Herausnehmen aus der Kältemischung die Konsistenz und äussere Beschaffenheit des Oeles und die Temperatur beobachtet.

Um zur genaueren Untersuchung der Konsistenz für je einen Temperaturgrad eine genügend lange Abkühlung der Oele herbeizuführen, bedient man sich gefrierender Salzlösungen von verschiedener, dem konstant zu haltenden Gefrierpunkt angepasster Zusammensetzung. Diese Lösungen werden durch eine gut verrührte Mischung von ungefähr 1 Theil Viehsalz und 2 Theilen feingestossenem Eis oder Schnee abgekühlt und zum langsamen Gefrieren gebracht.

Nachfolgende Uebersicht zeigt die Zusammensetzung solcher Salzlösungen:

In 100 Theilen Wasser

0°	— 3°	— 4°
0 g Salz, also gewöhnliches Eis.	13 Theile Kalisalpeter.	13 Th. Kalisalpeter 2 Theile Kochsalz.
— 5°	— 8,7°	— 10°
13 Theile Kalisalpeter und 3,3 Theile Kochsalz.	35,8 Theile Chlorbaryum.	22,5 Theile Chlorkalium.
— 14°	— 15 bis — 15,4°	
20 Theile Salmiak.	25 Theile Salmiak.	

Die Ausführung der Versuche erfolgt in nachstehender Weise.

*a) **Einfaches Verfahren im Reagensglas.*** Bei diesem Verfahren, welches für viele praktische Zwecke ausreichend ist, wird nur beobachtet, ob das Oel bei der Versuchstemperatur tropfbar flüssig oder salbenartig bezw. talgartig erstarrt ist. Die benutzte Versuchsvorrichtung ist die von Hofmeister empfohlene[1]). (Fig. 24 und 25.)

Die gefrierende Salzlösung befindet sich im emaillirten 12 cm breiten Topfe *a*, die zur Abkühlung dienende Mischung von Eis und Salz im irdenen mit Filz *c* umwickelten Topf *b*. Die bis zu einer 3 cm hohen Marke mit Oel gefüllten Reagensgläser werden in das Gestell *d e f g* (obere Ansicht, Fig. 25) gebracht. Nach einstündigem Verweilen der Proben in der Salzlösung nimmt man die Gläschen heraus und beobachtet durch Neigen der Röhrchen, ob die Oele noch fliessend oder erstarrt sind. Je nachdem ein in das erstarrte Oel hineingestossener Stab nach $^1/_4$ stündigem Verweilen im Oel beim Hochheben so fest haftet, dass das Reagensglas mit in die Höhe gehoben wird oder nicht, wird

[1]) Mittheilungen aus den Kgl. Technischen Versuchsanstalten zu Berlin 1889 S. 24.

das Oel als dick- oder dünnsalbenartig bei der Versuchstemperatur bezeichnet[1]). Ueberkältung der gefrierenden Salzlösungen, welche sich wie gefrierendes Wasser verhalten, vermeidet man durch Abstossen der gefrorenen Theile von den Wandungen des Topfes und zeitweises Herausnehmen des Topfes aus der Kältemischung. In letzterem Falle verhält sich die Salzlösung wie langsam aufthauendes Eis. Die Temperatur der Salzlösung wird durch ein genaues Thermometer gemessen, welches die Ablesung bezw. Schätzung von Zehntel-Graden gestattet. Auch die Temperatur der äusseren Viehsalz-Eismischung wird von Zeit zu Zeit beobachtet.

Fig. 24.

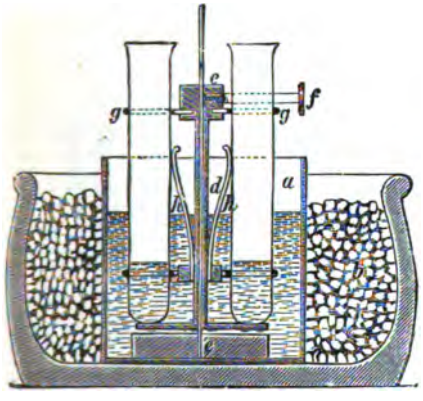
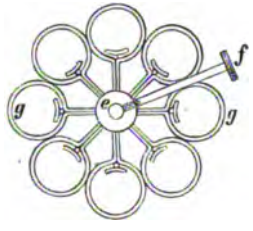


Fig. 25.



Temperaturen von — 20° bis — 21° C. erhält man bequem konstant durch Einbringen der oben erwähnten Mischung von fein gestossenem Eis mit reichlichen Mengen Viehsalz in ein aus schlechten Wärmeleitern bestehendes Gefäss, welches seinerseits in einem zweiten ebenfalls mit jener Mischung angefüllten Gefässe steht. Bei einiger Uebung kann man durch schätzungsweise Entnahme der Eis- und Salzmengen bereits die zur Erzeugung von — 21°C. Temperaturerniedrigung nöthigen Quantitäten ohne Wägung treffen.

Für noch tiefere Temperaturen giebt man in das innere, aus nicht emaillirtem Blech bestehende Gefäss und in das äussere Alkohol und kühlt durch feste Kohlensäure, welche man mittelst Spatel in die beiden Gefässe schaufelt, die zu prüfenden Oele ab; man kann so genügend lange Temperaturen von — 25°, — 30° u. s. w. konstant erhalten.

b) Zahlenmässige Vergleichung des Fliessvermögens in der Kälte. Zur exakteren Vergleichung des Fliessvermögens der Mineralöle

[1]) Ueber die Erwärmung der Proben vor den Versuchen siehe nachstehend unter b) 1.

in der Kälte, wie sie z. B. für die Werthbeurtheilung der Eisenbahnschmieröle sich als nöthig erwiesen hat, bedient man sich zweckmässig des in Fig. 27—29 abgebildeten Apparates. Dieser Apparat ist auch, von unwesentlichen Abweichungen abgesehen, bei den preussischen Bahnverwaltungen (siehe Fig. 26) für die Prüfung der Mineralöle nach den Lieferungsbedingungen vorgeschrieben.

1. Vorbereitung der Oele zu den Versuchen. Das zu prüfende Oel wird in der Probeflasche gut durchgeschüttelt und durch ein

Fig. 26.

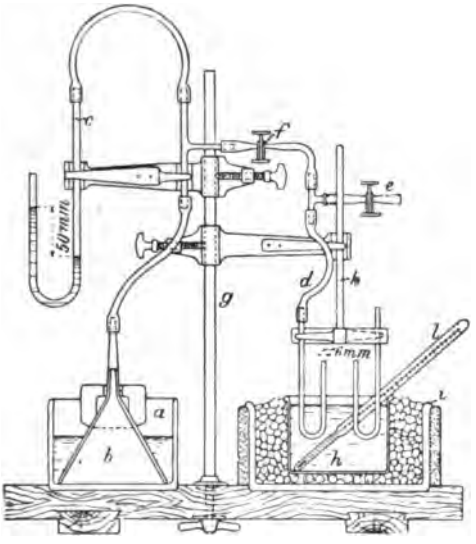
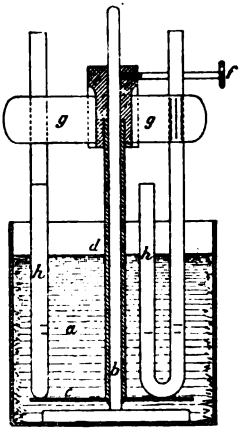
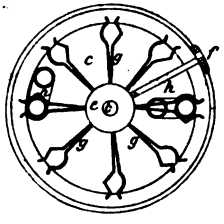


Fig. 27.



$^1/_3$ mm-Maschensieb bei Zimmerwärme gesiebt. Man untersucht, um die Einflüsse von Erhitzung auf das Gefriervermögen mit zu berücksichtigen, zwei unerhitzte Proben und eine 10 Minuten im kochenden Wasserbade erhitzte Probe. Bei strengen Anforderungen an das Gefriervermögen ist ausserdem noch eine wie vorstehend erhitzte, dann nach 1 stündiger Abkühlung auf den in Frage kommenden Kältegrad wieder auf Zimmerwärme gebrachte Probe zu untersuchen, falls die ersten nicht erhitzten und erhitzten Proben das vorgeschriebene Fliessvermögen gezeigt haben. Das den Versuchen vorangehende Erhitzen der Probe, welches zweckmässig auch bei dem S. 50 beschriebenen einfacheren Verfahren der Kälteprüfung zu erfolgen hat, kann in den Proberöhrchen, d. h. bei dem

Fig. 28.



vorliegenden Apparate in 6 mm weiten U-Röhren *h* (Fig. 27) vorgenommen werden.

2. Die Einbringung der Oele in die U-Röhren geschieht durch kleine Fülltrichter, welche mit Schlauchansatz zum Aufsaugen des Oeles versehen sind.

Die U-Röhren haben in einer Höhe von 3 cm an jedem Schenkel eine Auffüll-0-Marke; bei dem kürzeren Schenkel schliesst sich an diese nach oben hin eine Millimetertheilung an. Die Röhren müssen sorgfältig gearbeitet und frei von auffälligen Einengungen an der Biegungs-

Fig. 29.

stelle sein. Die Weite der geraden Rohrstellen darf gegen die vorgeschriebene Weite von 6 mm höchstens um $\pm$ 0,3 mm abweichen.

Die Einfüllung der Röhrchen, welche über der Nullmarke sorgfältig von etwa anhaftendem Oel durch gerolltes Fliesspapier zu reinigen sind, geschieht in den Gestellen *b g* (Fig. 27). Diese sind neuerdings mit 2 untereinander parallel angeordneten Einspannklemmen versehen, sodass die vertikale Stellung der U-Röhren gesichert ist.

3. Die Abkühlung der Proben geschieht nach ordnungsmässiger Einfüllung des Oeles 1 Stunde lang in den oben beschriebenen Gefrierlösungen. Die Oberfläche der Oelprobe befindet sich hierbei wenigstens

1 cm unter der Oberfläche der Salzlösung. Gegen Ende der Abkühlung wird der Druck im Druckerzeuger hergestellt.

4. Die Einrichtung des Druckerzeugers (Fig. 28). Der oben durch die Schlauchklemme *k* und das Wassermanometer *n* zunächst abgeschlossene Trichter *a* wird, beschwert durch das Gewicht *c*, auf das Wasser im Gefäss *b* gesetzt. Hierdurch entsteht in dem Trichter und dem anschliessenden Luftraum in den Verbindungsschläuchen und Röhren ein der Niveaudifferenz des Wassers im Trichter und ausserhalb des letzteren entsprechender Druck, welcher im Manometer gemessen wird. Die Einstellung des Druckes auf genau 50 mm Wassersäule geschieht durch Zugiessen von Wasser in *b* oder Lüften des Quetschhahnes *k*, wobei Quetschhahn *l* geöffnet ist.

5. Die Prüfung der abgekühlten Proben geschieht wie folgt: Die langen Schenkel der U-Röhren werden, während sich letztere noch im Kältebad befinden, mit dem Druckerzeuger durch die Schläuche und den Zehnwegehahn *e* verbunden; vorher wird der Quetschhahn *l* von dem Schlauch des Zweiwegestücks abgezogen, damit das Zusammenpressen der Luft während des Aufsetzens der Schläuche vermieden wird. Nach vollständiger Herstellung der Verbindungen der U-Röhren mit dem Druckerzeuger werden die nicht benutzten Verbindungsschläuche am Zehnwegehahn durch Glasstäbe, das kurze Schlauchende des Zweiwegstücks durch den Quetschhahn *l* verschlossen. Hierauf lässt man den Druck 1 Minute lang auf die Oele einwirken, indem man unter Beobachtung einer Sekundenuhr den Quetschhahn *k* lüftet. Alsdann wird durch schnelles Abziehen des Quetschhahnes *l* der gewöhnliche Luftdruck in der gesammten Luftleitung hergestellt. Die U-Röhrchen werden aus der Kältelösung herausgezogen; der an der Skala am kürzeren Schenkel beobachtete Aufstieg, welcher auch nach dem Abfliessen des Oeles durch die zurückbleibende Benetzung der Wände zu erkennen ist, giebt das Maass für das Fliessvermögen der Oele.

IV. Verdampfbarkeit und Feuergefährlichkeit. Als am höchsten siedende Destillationsprodukte oder Residuen des Rohpetroleums sollen die Mineralschmieröle erst bei starker Erhitzung verdampfbar sein. Man hat sich daran gewöhnt, den verhältnissmässig einfach zu bestimmenden Grad der Entflammbarkeit dieser Oele als Vergleichsmaassstab für den Grad ihrer Verdampfbarkeit zu wählen und bedient sich hier je nach dem Zweck der Prüfung offener oder geschlossener Prober, deren nähere Beschreibung sich weiter unten findet. Die Qualität und der Preis von Maschinenölen, insbesondere aber die Qualitäten von Dampfcylinderölen werden daher erfahrungsgemäss — ceteris paribus — nach der Höhe der Entflammungspunkte beurtheilt.

Es ist einleuchtend, dass die Höhe des Flammpunktes immer nur

bei hochliegendem Flammpunkt einen sicheren Schluss auf den Grad der Verdampfbarkeit eines Schmieröls gestattet, und dass man daher in Zweifelsfällen entweder einen Destillationsversuch im Engler'schen Kolben zur Ermittlung der Gegenwart von Petroleum oder benzinartigen Oelen oder bei Abwesenheit dieser Oele einen direkten Verdampfungsversuch im offenen Gefäss unter Bestimmung der Verdampfungsmengen anstellt. Die Destillation im Engler'schen Kolben würde für die von leichten Oelen freien Schmieröle nur eine Zersetzung dieser Oele zur Folge haben und daher zwecklos sein. Praktisch werden übrigens die direkten Bestimmungen der Verdampfbarkeit fast nur für Dampfcylinder-, Heissdampfmaschinen- oder Dampfturbinenöle herangezogen. Der auf diesem Industriegebiete herrschende Wetteifer der Fabrikanten, in Rücksicht auf die oft sehr hohen Dampftemperaturen (über 300°) sehr schwer verdampfbare Oele zu liefern, veranlasst, dass man sich mit dem durch die Entflammbarkeit gegebenen Kriterium der Verdampfbarkeit nicht immer begnügt.

Bei Beurtheilung der Verdampfbarkeit der Mineralöle nach ihrem Flammpunkt muss man sich, was leider immer noch nicht zur Genüge beobachtet wird, der oft sehr grossen, weiter unten erörterten Unterschiede bewusst sein, welche ein und dasselbe Oel bei der Prüfung im offnen und geschlossenen Prober ergiebt. Den gleichen Vorbehalt muss man bei Beurtheilung der Feuergefährlichkeit auf Grund der Entflammbarkeit in den verschiedenen Apparaten treffen.

Ausser der Bestimmung des Flammpunktes wird theils zur Charakterisirung der Verdampfbarkeit, theils zur Kennzeichnung des Grades der Feuergefährlichkeit auch die Bestimmung des Brennpunktes d. i. derjenigen Temperatur, bei welcher auf Annäherung einer Zündflamme die Oberfläche ruhig fortbrennt, herangezogen. Dieser Punkt wird sogar von einigen Autoren gegenüber der Flammpunktsprüfung als schärferes Maass für die angeführten Eigenschaften der Schmieröle bezeichnet. Der Verfasser möchte sich indessen, ohne den Werth der Brennpunktsbestimmung bei Beurtheilung besonderer Fälle, insbesondere bei Fragen der Feuergefährlichkeit, zu unterschätzen, der allgemeiner vorherrschenden Auffassung anschliessen, nach welcher in der Regel nur die Bestimmung des Flammpunktes zur Kennzeichnung der Feuergefährlichkeit und Verdampfbarkeit genügt und die Brennpunktsbestimmung ebenso wie die direkte Ermittlung der Verdampfbarkeit nur in den erwähnten besonderen Fällen heranzuziehen ist.

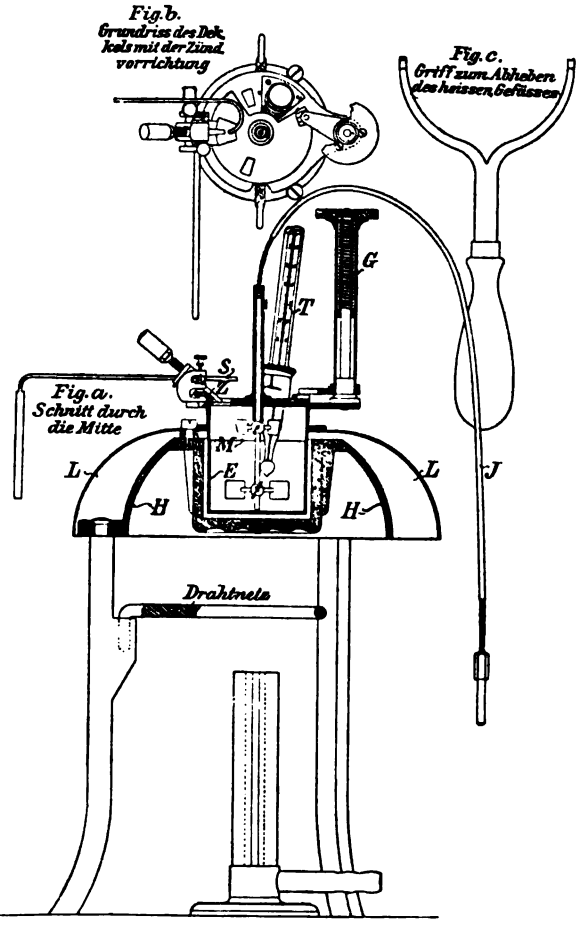
a) Direkte Bestimmung der Verdampfbarkeit. Man erhitzt in einem 6 mm weiten Porzellantiegel von cylindrischer Form 50 g Oel im Sandbad auf die in Frage kommende Temperatur (z. B. bei Cylinderölen 320° C.). Die Erhitzung muss bei allen vergleichenden Versuchen

thunlichst gleichmässig erfolgen, wenn zuverlässige Vergleichszahlen erhalten werden sollen. Nach dem Abkühlen wird der Gewichtsverlust des Oeles bestimmt.

b) Die Flammpunktsbestimmung.

1. Im Pensky-Martens'schen Apparat. Zur Bestimmung der Entflammbarkeit hochsiedender Mineralöle ist der nebenstehend

Fig. 30.



(Querschnitt Fig. 30a, Grundriss des Deckels 30b) abgebildete geschlossene Pensky-Martens'sche Flammpunktsprüfer in der benutzten Form zu empfehlen. Der Apparat, welcher u. a. von der Firma Sommer & Runge, Berlin W., Wilhelmstrasse zu beziehen ist, gestattet ein sicheres und genaues Arbeiten, während bei den offenen Probern sowohl

die gleichmässige und genügende Erhitzung der Oele als auch eine ungestörte Dampfansammlung über der Oberfläche der Oele sehr erschwert, bei einzelnen dieser Apparate überhaupt unmöglich ist. Als Vorzug des Pensky'schen Probers mag ausserdem die durch die Konstruktion desselben bedingte Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den auf dem Abel'schen Prober gewonnenen Resultaten hervorgehoben werden.

Die Ausführung der Versuche hat in folgender Weise zu geschehen:

Das zu prüfende Oel wird im Gefäss *E* bis zu der Marke *M* aufgefüllt[1]) und durch den unter dem Apparat befindlichen Dreibrenner erhitzt. Das Gefäss *E* ruht in dem Eisenkörper *H*, welcher durch den Messingmantel *L* vor zu starker Ausstrahlung der Wärme geschützt wird. Sobald das Oel etwa 100° C. erreicht hat, wird beständig der Handrührer *J* bewegt. Etwa von 120° C. an wird unter fortgesetzter Bewegung des Rührers das durch Gas oder Rüböl gespeiste Zündflämmchen *z* durch Drehung des Griffes *G* zunächst von 2 Grad zu 2 Grad und später, wenn das Zündflämmchen beim Eintauchen grösser erscheint, von Grad zu Grad so lange in den Dampfraum des Gefässes *E* getaucht, bis ein deutliches Aufflammen der Dämpfe in dem dunklen Dampfraum eintritt. Dem Aufflammen folgt zuweilen vollständiges Verlöschen des Zündflämmchens. Kurz nach dem Aufflammen braucht sich dieses beim Wiedereintauchen des Zündflämmchens nicht zu wiederholen, da sich unter Umständen erst durch weiteres Erwärmen neue entflammbare Dampfmengen ansammeln. Zur Beobachtung wählt man am besten einen Platz mit gedämpfter Beleuchtung. Die hierbei am Thermometer *t* abgelesene Temperatur, bei welcher die Korrektur für den herausragenden Quecksilberfaden und die Fehler des Thermometers zu berücksichtigen sind, ist der Flammpunkt des Oels.

Der Temperaturanstieg darf, sorgfältiges Rühren vorausgesetzt, während der Erhitzung auf 120° C. 6—10° C., nahe der Entflammungstemperatur 4—6° C. in 1 Minute betragen. Unter diesen Bedingungen wird einerseits allzu lange Versuchsdauer, andererseits Ueberhitzung des Oeles vermieden.

Sollte schon, was bei Mineralschmierölen selten der Fall ist, bei 120° C. Entflammen eingetreten sein, so muss bei 80° C. mit dem Rühren und bei 100° C. mit dem Eintauchen des Zündflämmchens unter fortgesetzter Bewegung des Rührwerks begonnen werden. Um dem bisweilen eintretenden Verlöschen des Zündflämmchens beim Eintauchen zu

[1]) Diese Marke ist bei den neueren Apparaten um 4 mm tiefer unter dem oberen Rand des Oelgefässes als bei den älteren Apparaten gelegt worden, um das lästige Ueberkriechen der sehr hoch entflammbaren (zwischen 200 und 320° C.) Dampfcylinderöle zu vermeiden.

begegnen, ist ein stehendes Sicherheitsflämmchen neben der einzutauchenden Zündflamme angebracht.

Die nach vorstehender Methode erhaltenen Flammpunkte dürfen bei Wiederholungsversuchen mit gleichen Oelen im Allgemeinen um höchstens 3° C. differiren, gewöhnlich liegen die Differenzen zwischen 0° und 2° C. Es genügen in der Regel 2 Wiederholungsversuche, aus denen das Mittel zu nehmen ist; nur wenn die Unterschiede zwischen den Einzelversuchen grösser als 3° sind, ist ein dritter Versuch auszuführen. Wesentlich höher können die Unterschiede in den Wiederholungsversuchen bei Gemischen mit viel fettem Oel oder reinen fetten Oelen ausfallen, weil die Fette beim Erhitzen sich in ungleichmässiger Weise zersetzen und verschiedene Mengen brennbarer Gase bei Wiederholungsversuchen entwickeln können.

Oel, welches einmal zu einem Versuch benutzt worden ist, kann nicht immer als einwandfreies Material für einen Wiederholungsversuch angesehen werden, da sich nach einer Bestimmung der Flammpunkt durch Abgabe von Dämpfen ein wenig erhöht haben kann.

Es empfiehlt sich, die Thermometer zum Pensky'schen Apparat stets so prüfen zu lassen, dass sie während der Prüfung bis zur Hülse, entsprechend ihrer Benutzung in diesem Apparat, in das Temperaturbad eintauchen. Die unter diesen Umständen gemachten Fehlerangaben ersparen alsdann später die jedesmalige Berechnung der Korrektur für den herausragenden Faden.

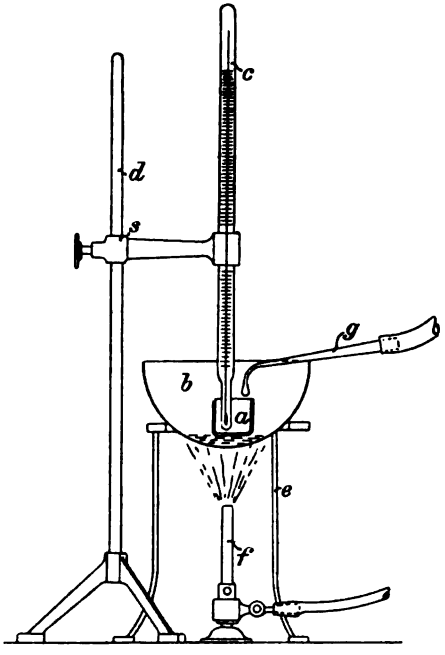
Wasserhaltige Oele können nur dann zur Untersuchung auf dem Pensky'schen Apparat herangezogen werden, wenn sie während der Erhitzung und Prüfung nicht ein häufiges Verlöschen der Zündflamme veranlassen, andernfalls sind sie vor den Versuchen durch Schütteln mit feingestossenem Chlorcalcium und nachheriges Filtriren zu entwässern. Dieses durch den Wasserdampf herbeigeführte Verlöschen ist nicht zu verwechseln mit dem nach dem Aufflammen bei der Entflammungstemperatur öfter stattfindenden Verlöschen.

2. Im Abel'schen Petroleumprober. Es kommt, wenn auch nur ausnahmsweise, vor, dass zu Schmierzwecken benutzte Oele mit Petroleum versetzt sind, bezw. so niedrig entflammen, dass ihre Entflammungstemperatur nicht mehr auf dem Pensky'schen Apparate mit genügender Sicherheit bestimmt werden kann. In diesem Falle bedient man sich des S. 19 abgebildeten Abel'schen Petroleumprobers, dessen Princip auch dem Pensky'schen Apparat zu Grunde gelegt ist. Bezüglich der Handhabung des Abel'schen Apparates muss auf die amtlichen Anweisungen zur Prüfung des Leuchtpetroleums verwiesen werden (siehe S. 19). Indessen kann bei Schmierölprüfungen von der Berücksichtigung des Barometerstandes Abstand genommen werden.

3. Im offenen Tiegel. Die Ermittelung des Flammpunktes im offenen Tiegel, welche gewöhnlich früher unter Erhitzen des letzteren in einem flachen Sandbade vorgenommen wurde, ist heute noch unter Anwendung einiger Modifikationen bei den preussischen Eisenbahnverwaltungen, hauptsächlich wegen der Einfachheit der Versuchsvorrichtung, im Gebrauch. Auch wird die Prüfung von Mineralölen im offenen Tiegel in Mineralölfabriken zur schnellen Betriebskontrole über den Verlauf der Destillation vielfach benutzt.

Nachstehend sind die bei den preussischen Bahnen massgebenden Vorschriften für die Flammpunktsbestimmungen nach dem Wortlaut der Lieferungsbedingungen an der Hand der Skizze (Fig. 31) mitgetheilt.

Fig. 31.



Vorrichtung zur Ermittlung des Entflammungspunktes und Anwendung derselben.

Es ist:

a) ein cylindrischer, glasirter Porzellantiegel von 4 cm Höhe und 4 cm lichtem Durchmesser zur Aufnahme des zu untersuchenden Oeles;

b) eine halbkugelförmige Blechschale von 18 cm Durchmesser, 1,5 cm hoch, mit feinem Sand gefüllt;

c) ein Thermometer für Wärmegrade zwischen 100 und 200° C.;
d) ein Ständer mit Schraubzwinge *s* zum Halten des Thermometers;
e) ein Dreifuss zum Aufsetzen des Sandbades;
f) ein Bunsen'scher Brenner mit Zündflamme, Hahn und Gummischlauch;
g) ein Zündrohr mit Gummischlauch.

Der Porzellantiegel wird bis auf 1 cm vom Rande mit Oel gefüllt und auf den Sand gesetzt, nicht in diesen eingehüllt. Das Thermometer ist so einzuspannen, dass die Quecksilberbirne vollständig vom Oel umspült wird. Die Blechschale schützt die Oeloberfläche während der Prüfung vor nachtheiligen Luftströmungen.

Die Erhitzung ist von 100° C. ab langsam zu bewirken, so dass keine theilweise Ueberhitzung eintreten kann. Hat das Oel den Wärmegrad, bei welchem dasselbe geprüft werden soll, erreicht, so führt man die auf 10 mm Länge eingestellte Flamme des Rohres *g*, indem man dieses auf dem Rande der Blechschale gleiten lässt, langsam und gleichmässig in wagerechter Richtung über den Tiegel *a* in der Ebene seines Randes einmal hin und her[1]), so dass die Flamme sich jedesmal 4 Sekunden über dem Tiegel befindet und von den etwa sich entwickelnden Dämpfen bestrichen wird, ohne dass die Flamme das zu prüfende Oel oder den Rand des Tiegels berührt. Es wird mit dieser Prüfung angefangen, sobald das Oel sich bis auf 120° C. erwärmt hat, und bis zur Erwärmung auf 145° C. von 5 zu 5°, von 145° C. an aufwärts von Grad zu Grad wiederholt. Die Erwärmung soll so lange fortgesetzt werden, bis bei Annäherung des Flämmchens ein vorübergehendes Aufflammen über der Oeloberfläche oder eine durch schwachen Schall wahrnehmbare Verpuffung eintritt.

Der beschriebene Apparat hat ausser den sonstigen Fehlern der offenen Probe noch folgende Mängel:

Wie aus der Anordnung der Erhitzungsvorrichtung des Apparates zu ersehen, gestattet der Apparat nur die Prüfung ganz bestimmter, mässig hoch entflammbarer Oele. Schon gegen 200° C. ist es schwer, den auf dem Sandbade ruhenden Tiegel so zu erhitzen, dass ein stetiger Temperaturanstieg im Oel stattfindet, über 200° C. bleibt das Thermometer gewöhnlich stehen, wenn nicht mit Dreibrenner erhitzt wird. Aber auch mit letzterem Brenner gelingt es nicht, wenn der Tiegel nicht in das Sandbad eingehüllt wird, hoch entflammbare Cylinderöle auf ihre Entflammungstemperatur zu erhitzen.

Abgesehen von der Unmöglichkeit, hohe Temperaturen im Oel zu erzielen, ist es auch bei niedriger entflammbaren Oelen bei Luftzug oft

[1]) Die Flamme selbst soll hierbei vertikal in den Tiegel eintauchen. (Der Ref.)

kaum möglich, den Temperaturanstieg in der vorgeschriebenen Weise zu regeln, d. i. dass er nicht weniger als 2° und nicht mehr als 5° in der Minute beträgt. Ist letztere Bedingung nicht erfüllt, so fallen die erhaltenen Flammpunkte zu hoch oder zu niedrig aus. Daher ist zur Flammpunktsbestimmung im offenen Tiegel immer noch eine Einbettung des letzteren in ein Sandbad nach umstehender Skizze (Fig. 32) vorzuziehen, sofern die Benutzung eines offenen Tiegels überhaupt in Frage kommt und nicht die obige Vorschrift der preussischen Staatsbahnen heranzuziehen ist.

Unterschiede zwischen den im Pensky-Martens'schen Apparat und im offenen Tiegel bestimmten Flammpunkten.

Der Umstand, dass die durch Erwärmung aus den Mineralölen entwickelten Dämpfe bei der Flammpunktsprüfung im offenen Tiegel in weit höherem Grade durch die Luftströmungen von der Oberfläche des Oeles fortgeführt werden, als bei der Prüfung in dem nur vorübergehend wenig geöffneten Pensky-Martens'schen Prober, bewirkt, dass die im offenen Tiegel gefundenen Flammpunkte durchweg höher ausfallen als im Pensky'schen Apparat. Bei normal zusammengesetzten Mineralschmierölen schwanken die Differenzen je nach der Höhe des Entflammungspunktes zwischen 5 und 40°. Bei solchen Oelen aber, welche geringe Mengen leicht flüchtiger, z. B. benzin- bis petroleumartiger Oele enthalten, finden sich weit höhere, unter Umständen mehr als 140° C. betragende Differenzen. Diese Unterschiede rühren daher, dass naturgemäss beim Erhitzen im offenen Gefäss leichtflüchtige Dämpfe eher als im geschlossenen Gefäss von Luftströmungen davongetragen werden, bevor sie sich in einer zur Entzündung nöthigen Menge im Dampfraum über der Oberfläche ansammeln. So kann man beispielsweise den Flammpunkt einzelner im Pensky'schen Apparat bei 180° C., im Tiegel nahe bei 200° C. entflammender Mineralöle durch einen Zusatz von 0,5% Benzin, welcher den Flüssigkeitsgrad um 8% verringert, im Pensky'schen Apparat auf unter 80° C. herabsetzen, während im offenen Tiegel gar keine Veränderung des ursprünglichen Flammpunktes bemerkbar ist. Andere niedriger entflammbare Oele (zwischen 160 und 180° C. im offenen Tiegel) zeigen auch im offenen Tiegel nach Zusatz von 0,5% Benzin starke Herabsetzung der Entflammbarkeit. Es ist nach Vorstehendem jedenfalls einleuchtend, dass Angaben über den Flammpunkt von Schmierölen erst dann richtig bewerthet werden können, wenn der ihnen zu Grunde gelegte Apparat genannt ist.

c) Die Brennpunktsbestimmung. Diese Bestimmung erfolgt zweckmässig im Anschluss an die Ermittelung des Flammpunktes im

Tiegel (flache Sandbadschale, Fig. 32), indem das Oel stetig bei einem Temperaturanstieg von 3—6° in der Minute bis zum Eintritt des Zündpunktes erhitzt wird. Wichtig ist, dass die Zündflamme der Oberfläche nur momentan (1—2 Sek.) bei jeder Prüfung genähert wird und das Oel selbst nicht berührt, damit nicht durch Ueberhitzung des Oeles zu niedrige Zahlen erhalten werden.

Fig. 32.

d) Die Destillationsprobe und Siedepunktsbestimmung. Diese Bestimmungen kommen bei Mineralschmierölen ausser zum Nachweis von Petroleumdestillaten auch bei Untersuchungen über die Zolltarifirung von Mineralschmierölen in Betracht. Für ersteren Zweck genügt der alte Engler'sche Fraktionskolben (siehe S. 5). Beginnt das Produkt unter 150° C. zu sieden, so ist Leuchtpetroleum zugegen. Die Menge des letzteren lässt sich nur annähernd durch Abdestilliren bis 300° bestimmen.

Die zolltechnische Untersuchung und Tarifirung von Schmierölen, Rohölen etc. auf Grund der Destillationsprobe geschieht mittelst des S. 6 beschriebenen Apparates und nach den daselbst mitgetheilten Anleitungen.

V. Optische Prüfungen.

a) Bestimmung der optischen Drehung. Diese Bestimmung kann von Werth sein zur direkten Auffindung, bezw. Bestätigung einer schon anderweitig festgestellten Verfälschung durch Harzöl, zum Nachweis der Identität verschiedener Proben etc. Zur Ermittelung der optischen Drehung kann jeder, genaues Arbeiten gestattende Polarisationsapparat, z. B. ein Laurent'scher Halbschattenapparat von Schmidt und Haensch, Berlin, benutzt werden. (Siehe Kapitel „Zucker".)

Mineralöle zeigen Drehungen von 0 bis 1,2°,

Harzöle von 30—44° (nach Demski-Morawski bis 50°).

Von fetten Oelen haben nur Sesamöl und Ricinusöl stärkere Drehung, nämlich ersteres + 3,1 bis 9°, letzteres + 40,7 bis 43°.

Von stark gefärbten Oelen, deren breitere Schichten von dem schwachen Natriumlicht nicht hinreichend durchdrungen werden, kann man den Ablenkungswinkel in der Weise bestimmen, dass man die Oele entweder in geeignetem Verhältniss in einem wasserhellen indifferenten Mineralöl oder in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Petroleumbenzin, Benzol etc., löst und den Ablenkungswinkel der so hergestellten Flüssigkeit bestimmt. Die Berechnung der specifischen Drehung des ursprünglichen Oeles $[\alpha]_D$ ergiebt sich nach folgender Formel:

$$[\alpha]_D = \frac{10^4 \cdot \alpha}{l \cdot p \cdot d}.$$

In dieser Formel bedeuten α den abgelesenen Ablenkungswinkel, l die Länge der Flüssigkeitsschicht, d das spec. Gew. der Lösung, p den Procentgehalt an dem zu prüfenden Oel.

b) Brechungskoëfficient. Auch die Bestimmung des Brechungskoëfficienten dient bei der Mineralschmierölprüfung hauptsächlich zur Kennzeichnung von Harzölen in Mineralölen. Man bedient sich hierzu des Abbe'schen Refraktometers, dessen Beschreibung als bekannt vorauszusetzen ist. Die erforderlichen Versuche sind nach der dem Instrument beigegebenen Vorschrift in wenigen Minuten auszuführen.

Hochsiedende Harzöle haben den Brechungskoëfficient 1,530—1,550, Mineralschmieröle 1,490—1,500, Olivenöle 1,469—1,470, Rüböle 1,472 bis 1,474, Klauenfette 1,467—1,470 bei 18° C.

VI. Ausdehnungskoëfficienten und specifisches Gewicht. (Versuchsdetails zur Bestimmung der Ausdehnungskoëfficienten siehe Anhang S. 85.)

Die schweren Maschinenöle und Eisenbahnwagenöle zeigen im Allgemeinen Ausdehnungskoëfficienten von 0,0007—0,00072; bei dickflüssigen dunklen Oelen, welche feine Pech- oder Paraffintheilchen suspendirt enthalten, z. B. auch bei Cylinderölen steigt der Ausdehnungskoëfficient bis 0,00082. Die leichten Oele (Spindelöle etc.) zeigen 0,00072—0,00076 als Ausdehnungskoëfficient. Die Korrektur für das specifische Gewicht kann im Mittel zu 0,00068 pro Grad bei Mineralschmierölen angenommen werden. Die Kenntniss dieser Zahl ist für die Umrechnung der specifischen Gewichte von der Versuchs- auf die Normaltemperatur wichtig. Auch ist die Kenntniss der Ausdehnungskoëfficienten für die Berechnung der Expansionsräume bei Versendung der Oele von Bedeutung.

Die specifischen Gewichte der Oele werden mit den amtlich geaichten Aräometern für schwere Mineralöle bestimmt; es ist darauf zu achten, dass die Instrumente vor der Ablesung $^1/_4$ Stunde im Oel in einem wenigstens 6—7 cm weiten Cylinder, ohne dass sie die Wandungen des letzteren berühren, verweilen. Man liest am oberen Wulstrande des Flüssigkeitsspiegels ab und addirt zu diesen Ablesungen 0,0015 oder 0,0010, je nachdem die Skalentheilung kürzer oder länger ist als 16 cm. Die Umrechnung des gefundenen Gewichts auf die Normaltemperatur (15° C.) geschieht mittelst des oben angegebenen Umrechnungskoëfficienten 0,00068. Als Einheit gilt Wasser von 4° C. Stehen nur kleine Oelmengen zur Verfügung, so benutzt man Pyknometer mit Steigrohr und Thermometer.

Chemische Prüfungen.

VII. Säuregehalt und freies Alkali. In hellen, raffinirten Mineralölen findet sich in der Regel keine freie Säure oder höchstens Spuren derselben bis 0,03 % als SO_3 berechnet, vor. In dunklen Oelen steigt der Säuregehalt bis zu 0,3 %; ausnahmsweise steigt er bis 0,5 %, wenn

Abfallöle mit verarbeitet sind. In der Regel beträgt aber der Säuregehalt der dunklen Oele auch nicht mehr als 0,15%. Da ein etwa vorhandener Säuregehalt bei Mineralschmierölen auf phenolartige und harzartige Körper sowie ev. Naphtenkarbonsäuren zurückzuführen sein dürfte, deren Molekulargewicht schwankend ist, so wählt man als Einheit Schwefelsäureanhydrid oder die Säurezahl. Am meisten eingeführt ist bei Schmierölen die Einheit SO_3.

Von der Raffination herrührende freie Schwefelsäure oder freies Alkali kommen nur ganz ausnahmsweise in Schmierölen vor und werden durch Ausschütteln mit heissem Wasser qualitativ oder quantitativ in bekannter Weise nachgewiesen[1]). Die auf einfacher Titration der ätherisch-alkoholischen Lösungen der Oele oder der alkoholischen Auszüge der Säure beruhenden quantitativen Bestimmungen werden, je nachdem die Lösung des Oeles den Farbenumschlag des Indikators zu beobachten gestattet oder nicht, nach a) oder b) ausgeführt.

a) Versuchsausführung bei hellfarbigen Oelen, das heisst solchen, in deren ätherischer Lösung die Farbenreaktion des Phenolphtaleïns noch zu beobachten ist. 10 ccm Oel werden aus einem Messgefäss mit etwa 150 ccm eines genau neutralisirten Gemisches von 4 Th. Alkohol und 1 Th. Aether in einen Erlenmeyerkolben gespült, welcher bereits mit einer kleinen Menge des neutralisirten Alkohol-Aethers gefüllt ist. Man giebt 1 ccm 1%-ige alkoholische Phenolphtaleïnlösung hinzu. Dann wird aus der Bürette $\frac{n}{10}$ alkoholische Natronlauge, von welcher 1 ccm 0,004 g SO_3 entspricht, so lange hinzugefügt, bis beim Durchschütteln der Flüssigkeit eine eben bleibende Rothfärbung entsteht.

Die Theilung an der Bürette ist derartig eingerichtet, dass sie die direkte Ablesung der Procentgehalte des Oeles an freier Säure, berechnet als Schwefelsäureanhydrid, gestattet und beruht auf folgender Rechnung:

Beträgt die zur Neutralisation der angewandten 10 ccm Oel erforderliche Menge Natronlauge x ccm bei einem Säuregehalt des Oeles von 1,0%, so muss $\frac{10 \cdot x \cdot 0{,}004}{0{,}915} = 1$ sein, wenn 0,004 die 1 ccm Natronlauge entsprechende Menge Schwefelsäureanhydrid ist und 0,915 als durchschnittliches specifisches Gewicht der Oele angenommen wird. Hiernach berechnet sich $x = 22{,}9$ ccm. Diesen Inhalt muss der 1% Säuregehalt entsprechende Raum der Bürette haben; letzterer ist nun in $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$% SO_3 getheilt, so dass man $^1/_{1000}$% schätzen kann. Oele, welche weniger als 0,01% Säure enthalten, werden als säurefrei bezeichnet.

[1]) s. a. S. 65.

Will man die in der Fettanalyse übliche Einheit „Säurezahl" auf die Theilung der Bürette übertragen, so berechnet sich der Raum für die Säurezahl 14 auf 22,9, also für die Säurezahl 1 auf $\frac{22,9}{14} = 1,64$ ccm.

b) Versuchsausführung bei dunkelfarbigen Oelen, in deren Lösung der Farbenumschlag des Phenolphtaleins nicht zu beobachten ist. 20 ccm Oel werden im mit Glasstopfen verschlossenen Messcylinder mit 40 ccm neutralisirtem absoluten Alkohol gehörig durchgeschüttelt (bei sehr dicken Oelen wird warm geschüttelt). Nach Absitzen der Flüssigkeiten (über Nacht) werden 20 ccm Alkohol abgegossen und mit $\frac{n}{10}$-Lauge unter Benutzung oben beschriebener Bürette titrirt. Beträgt der hier gefundene Säuregehalt über 0,03 %, so muss nochmals nach Abgiessen des in dem Cylinder verbliebenen Alkoholrestes mit 40 ccm Alkohol geschüttelt und von Neuem titrirt werden. Die Summe der bei sämmtlichen Titrirungen gefundenen Säuregehalte entspricht der vorhandenen Säuremenge.

Man kann auch, wo $\pm$ 0,01 % Fehlergrenze erlaubt ist, statt mehrere Ausschüttelungen vorzunehmen, die nachfolgenden für bestimmte Werthe des Säuregehaltes der 1. Ausschüttelung empirisch ermittelten Korrekturen für die 2. und 3. Ausschüttelung in Rechnung bringen.

1. Ausschüttelung % SO_3	0,015—0,025	bis 0,033	bis 0,069	bis 0,089	bis 0,099	bis 0,115	bis 0,145
zu addiren für 2. und 3. Ausschüttelung	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030	0,035

Auch für den vorliegenden Fall ist die Rechnung die gleiche wie oben, da die verbrauchten Kubikcentimeter Natronlauge wiederum nur zur Titrirung von 10 ccm Oel, nämlich der Hälfte des im Ganzen angewandten Oeles, benutzt wurden[1]).

Um qualitativ auf einen etwaigen Gehalt an freier Mineralsäure zu prüfen — als solche kommt höchstens Schwefelsäure in Betracht —, werden etwa 100 ccm Oel heiss mit der gleichen bis doppelten Menge destillirten Wassers im Kolben stark durchgeschüttelt, bis eine genügend feine Vertheilung des Oeles im Wasser stattgefunden hat. Dann überlässt man die Flüssigkeiten der Ruhe, pipettirt nach Trennung der

[1]) Bei direkten Titrationen dunkler alkoholisch-ätherischer Pechextrakte hat sich auch der von De Negri und G. Fabris zuerst für die Fettanalyse vorgeschlagene Indikator Alkaliblau 6b von Meister, Lucius u. Brüning bewährt. Man wird daher versuchen, diesen in saurer Lösung blauen, in alkalischer Lösung rothen Indikator auch zur direkten Titration der freien Säure in dunklen Mineralölen zu benutzen. In diesem Fall kann also das einfachere unter a. beschriebene Titrationsverfahren angewendet werden.

Flüssigkeiten 20—30 ccm Wasser ab, filtrirt es durch ein gewöhnliches Filter und prüft es nach vollständiger Klärung mit einigen Tropfen Methylorange (Lösung von 0,3 g Methylorange in 1 Liter Wasser) auf etwaige bei Gegenwart von Mineralsäure eintretende Rothfärbung. Freies Alkali würde in entsprechender Weise durch Phenolphtaleïn nachzuweisen sein. (Einen anderen aliquoten Theil des wässrigen Auszuges, etwa 100 ccm, kann man zur Bestimmung der in Wasser löslichen festen Stoffe, wie Leim, Seife, Salze etc., benutzen, siehe S. 76.)

Mineralöle, denen zum Zwecke der Verdickung Alkaliseife zugesetzt ist, geben beim Schütteln mit Wasser milchige bleibende Emulsionen; diese zeigen in Folge der Zersetzung der Seife in saures Salz und freies Alkali mit Phenolphtalëin alkalische Reaktion und kommen daher zur Prüfung auf freie Mineralsäure nicht in Betracht.

VIII. Gehalt an Harz. Ein Gehalt an Harz verräth sich in Mineralölen durch den entsprechend erhöhten Säuregehalt, da Kolophonium sauer reagirt. Eine Säurezahl von 14, entsprechend 1% SO_3, entspricht 9% Kolophonium.

Zur Abscheidung des Harzes muss man das Oel wiederholt mit verdünnter Natronlauge unter Zusatz von Petroläther stark schütteln, aus der alkalischen Schicht das Harz durch Mineralsäure ausfällen und wägen.

Auch durch Extraktion mit 70%-igem Alkohol kann man, allerdings nur unvollständig, das Harz ausziehen. Sollte etwa abgeschiedenes Harz bei einem gleichzeitig gefundenen erheblichen Säuregehalt (bei hellen Oelen über 0,3, bei dunklen Oelen über 3 Säurezahl) die Morawski'sche Reaktion (Violettfärbung beim Auflösen in 1 ccm Essigsäureanhydrid auf Zusatz von 1 Tropfen Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,530) geben, so ist ein Zusatz von Kolophonium nachgewiesen.

Bei gleichzeitiger Gegenwart von Kolophonium und fettem Oel in Mineralölen müssen zur quantitativen Bestimmung des Kolophoniums die Fettsäuren des letzteren und des Oeles aus der mit alkoholischem Kali hergestellten Seifenlösung des Gemisches abgeschieden und gewogen werden. In der Fettsäuremischung werden die Harzsäuren nach Twitchell (s. Oele und Fette) bestimmt. Hiernach wird die alkoholische Lösung der Säuren mit trockenem Salzsäuregas behandelt, wodurch nur die Fettsäuren des fetten Oels esterificirt werden. Die unverändert gebliebenen Harzsäuren werden quantitativ titrimetrisch bestimmt, nachdem die Salzsäure unter Zusatz von Methylorange durch Lauge abgestumpft wurde.

Man lasse sich nicht durch die geringen, in reinen Mineralölen sich öfter findenden Mengen harziger Substanzen (in hellen Oelen neutraler, in dunklen Oelen saurer Reaktion) täuschen. Sie zeigen nicht die Morawski'sche Reaktion, sondern geben nur unbestimmte Färbungen.

IX. Verharzungsvermögen in dünner Schicht. Die hellen Mineralschmieröle verharzen in dünner Schicht weder bei Zimmerwärme noch bei Lagerschalenwärme (20—50° C.), noch bei 100° C.

Dunkle Oele, welche erhebliche Mengen Residuen enthalten, zeigen nach sehr langem Stehen bei Zimmerwärme sehr geringe Verharzung; bei höheren Wärmegraden (50—100°) findet merkliche Verdickung, bei sehr pechreichen Oelen sogar völlige Verharzung statt, indem die in ihnen enthaltenen flüssigen Kohlenwasserstoffe sich zum grösseren Theil verflüchtigen, zum geringeren Theil oxydiren und die vorhandenen Pech- und Asphaltstoffe im Rückstand angereichert werden.

Zur Ausführung einer Verharzungsprobe, welche allerdings im Allgemeinen bei Mineralölen entbehrt werden kann, breitet man 1 Tropfen Oel auf einer Glasplatte (5 × 10 cm) aus, erhitzt während der zur Verfügung stehenden Zeit Maschinenöle bis etwa 50° C., Dampfcylinderöle bis etwa 100° und beobachtet von Zeit zu Zeit, etwa täglich einmal, die Konsistenz der Oelschicht.

X. Angriffsvermögen auf Lagermetalle.

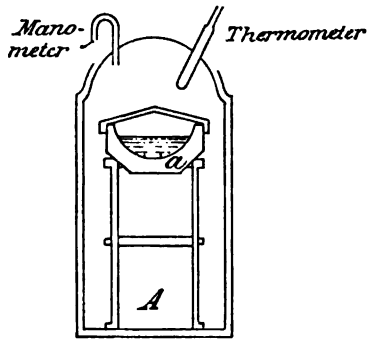
a) Maschinen- und Wagenöle. Das Angriffsvermögen der Mineralöle auf Lagermetalle ist, sofern nicht säurehaltiges fettes Oel zugegen ist, bei den in Frage kommenden Temperaturen gleich Null oder verschwindend gering. Kommt nichtsdestoweniger eine nähere Prüfung dieser Eigenschaft in Frage, so werden gewogene, blankgeschmirgelte Platten der in Frage kommenden Metalle, 30 × 30 oder 50 × 50 mm, möglichst lange mit dem zu prüfenden Oel in Glas- oder Porzellanschalen, vor Staub geschützt, bei 50° C. im Luftbade erhitzt. Von Zeit zu Zeit werden die äussere Veränderung der Platten und die Gewichtsveränderung, nach vorangegangener Reinigung mit Fliesspapier und Aether, ermittelt.

b) Dampfcylinderöle. Auch bei Gegenwart von gespanntem Dampf greifen die Mineralöle die in Frage kommenden Metalle nur merklich an, wenn in ihnen fettes Oel zugegen ist, welches durch den gespannten Dampf allmählich ganz in freie Fettsäure zersetzt ist. Die in nachfolgender Weise auszuführende Prüfung des Angriffsvermögens braucht daher nur bei fetthaltigen Dampfcylinderölen ausgeführt zu werden.

25—30 g des Oeles werden in einer auf einem kupfernen Dreifuss ruhenden und lose mit einem Kupferblech bedeckten Achatschale *a* (Fig. 33) mit einer quadratischen, 30 mm breiten, blank geschmirgelten Gusseisenplatte, welche vorher gewogen wurde, in einem Autoklaven *A* je sechs Stunden lang der Einwirkung des hochgespannten Dampfes ausgesetzt. Der Autoklav (Fig. 34), bis zur halben Höhe mit Wasser gefüllt, wird nach gehörigem Verschluss anfänglich durch einen Dreibrenner, später mit Ein-

brenner erhitzt. Das Manometer *c* mit selbstthätiger Regulirung des Druckes hält die Dampfspannung auf einer durch die anfängliche Einstellung des Zeigers gegebenen Höhe (z. B. 10 Atmosphären). Eine in die Gaszuführung eingeschaltete Weckeruhr *A* mit selbstthätiger Hahnschliessung unterbricht zu einer bestimmten Zeit, z. B. nach sechsstündiger Einwirkung des Dampfes auf das Oel durch Abschliessung des Gashahnes *a* die weitere Erhitzung des Autoklaven (s. Fig. 34). Nach Abkühlung des Autoklaven wird die Platte mit Fliesspapier und Aether gereinigt und gewogen. Die Gewichtsabnahme giebt das Maass für die Zerstörung der Platte. In dem zurückgebliebenen Oel kann nach Bedarf die Menge der entstandenen freien Fettsäuren, insoweit dieselbe nicht an das Metall gebunden wurde, bestimmt werden. Die Zeitdauer der Versuche erstreckt sich bis auf 12 und 18 stündige Erhitzung, wenn vorher kein merklicher Angriff des Metalls stattgefunden hat.

Fig. 33.



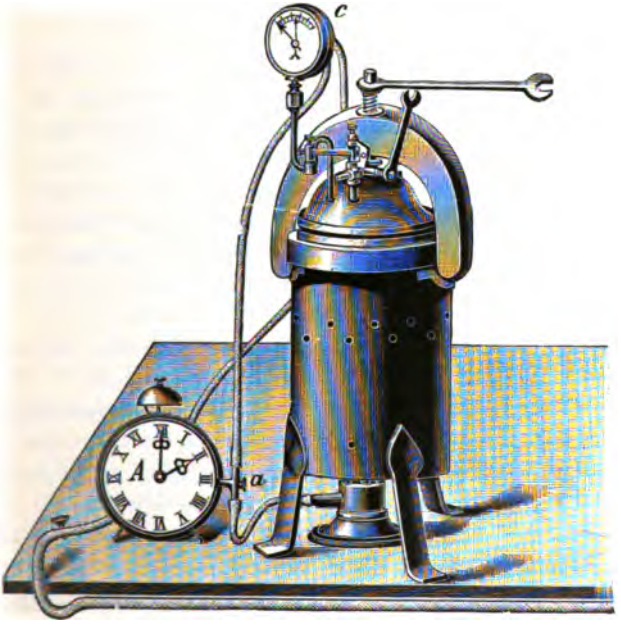
XI. Gehalt an Wasser.

a) Qualitative Prüfung. Die Gegenwart von Wasser verräth sich in hellfarbigen Oelen in der Regel durch eine mehr oder weniger starke Trübung, wenn die Probe vorher durchgeschüttelt worden war. Nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade verschwindet die Trübung und kehrt nach dem Erkalten nicht wieder. Zur näheren Prüfung werden etwa 3—4 ccm des Oeles in einem gewöhnlichen Reagensglas, dessen Wände vollständig mit dem Oel benetzt sind, mittelst eines kleinen Leinölbades (Becherglas) unter Umrühren mit dem Thermometer bis 160° C. (bei Dampfcylinderölen bis 180° C.) erhitzt. Wasserhaltige Oele zeigen hierbei in der Regel Emulsionsbildung an den benetzten Wandungen des Reagensglases, Schäumen und Stossen. Nur bei Gegenwart von Spuren Wasser bleibt die eine oder die andere Erscheinung aus.

b) Quantitative Bestimmung. In einer 6—10 cm weiten Glasschale werden 10—12 g des gehörig durchgeschüttelten Oeles, 3—5 g von wasserreichen Oelen, letztere gehörig gemischt mit einer gewogenen Menge (10—15 g) des durch Schütteln mit Chlorcalcium und Filtration entwässerten Oeles, so lange auf stark kochendem Wasserbade erhitzt, bis sich beim Rühren mit Glasstab kein Schaum an der Oberfläche mehr zeigt. Die vorher emporsteigenden Wasserdampfbläschen werden mit dem Stabende an den Wan-

dungen der Schale zerdrückt. Gleichzeitig mit dem ursprünglichen Oel wird eine in etwa gleicher Menge abgewogene, entwässerte Probe des Oeles bis zum Verschwinden des Schaumes in der ersten Probe erhitzt. Aus der nach dem Erkalten der Schalen festgestellten Gewichtsabnahme des ursprünglichen Oeles, abzüglich der Gewichtsabnahme der gleichen Menge des entwässerten Oeles, ergiebt sich der Procentgehalt an Wasser im ursprünglichen Oel. Bei den schwer verdampfbaren Mineraldampfcylinderölen kann von der Vornahme des blinden Versuchs Abstand genommen werden.

Fig. 34.



XII. Gehalt an Asche wird nur in besonderen Fällen durch vorsichtiges Einäschern einer gewogenen Menge Oel bestimmt.

XIII. Gehalt an Seife. Manchen Mineralölen wird zum Zwecke der Verdickung Alkaliseife oder Erdalkaliseife in geringen Procentsätzen beigegeben.

a) Qualitativer Nachweis. Ein Gehalt an Alkaliseife macht sich beim Schütteln des Oeles mit Wasser durch Bildung weisser, schleimiger Emulsionen bemerkbar. Von den durch anderweitige Ursachen veranlassten weissen Trübungen, welche z. B. beim Schütteln schleimhaltiger Oele mit Wasser in letzterem entstehen können, unterscheiden sich jene feinen Emulsionen dadurch, dass sie beim Behandeln

mit Mineralsäure in Folge Zersetzung der Seifen sofort verschwinden. In der salzsauren Lösung kann man obendrein die Gegenwart von Kalium bezw. Natrium nachweisen. Ist Ammoniakseife zugegen gewesen, so verräth sich diese im ursprünglichen Oel durch ihre spontan eintretende Zersetzlichkeit in Ammoniak und Fettsäure und dem damit verbundenen Geruch nach Ammoniak (s. a. S. 84). Kalk-, Thonerdeseife etc. lassen sich durch qualitative Prüfung des salzsauren Auszugs des Oels auf Kalk und Thonerde nachweisen.

b) Quantitativer Nachweis. Dieser Nachweis kann durch Bestimmung des Gehalts an Basenbestandtheil im salzsauren Auszug einer gewogenen Menge des Oeles, noch schneller aber in nachfolgender Weise geschehen:

Das Princip des Verfahrens beruht darauf, dass beim Schütteln einer gewogenen Oelmenge mit einem kleinen Ueberschuss an Mineralsäure die im Oel vorhandene Seife in eine äquivalente Menge Fettsäure zersetzt und nach Auswaschen der Mineralsäure mit Wasser der ursprüngliche Säuregehalt des Oeles sich um einen der zersetzten Seifenmenge entsprechenden Betrag erhöht. Ermittelt man alsdann in der salzsauren Lösung qualitativ die Art der Seifenbasis, so sind die Grundlagen für die Berechnung des Gehalts an Seife aus der Zunahme an Fettsäure in nachstehenden Zahlen gegeben.

Es entsprechen der Zunahme an freier Fettsäure, berechnet als % SO_3, folgende Werthe:

1 % SO_3 = 8,6 %	Kaliseife	eines Oeles	niedrigster	Verseifungszahl
und 7,6 „	„	„	höchster	„
= 7,9 „	Kalkseife	„	niedrigster	„
und 6,9 „	„	„	höchster	„

Wenn man die mittleren Werthe 8,1 % und 7,4 % als die auf 1 % SO_3 kommende Kali- und Kalkseife in Anrechnung bringt, so wird der Fehler der Bestimmung bei dem verhältnissmässig hohen Zusatz von 5 % Seife zu einem Oel höchstens 0,27 %, in der Regel also bedeutend weniger betragen.

Zur Ausführung der Seifenbestimmung nach vorstehender Methode werden 10 ccm Oel mit 40 bis 60 ccm Aether in einen Scheidetrichter gespült. Die ätherische Lösung wird im Scheidetrichter mit so viel verdünnter Salzsäure stark geschüttelt, dass die sich nach dem Schütteln absetzende wässrige Schicht sauer reagirt. Hierauf lässt man die salzsaure untere Schicht ab und wäscht wiederholt mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion in der unteren Flüssigkeitsschicht. (Zur Vermeidung etwaiger Emulsionen vergrössert man entweder den Aetherzusatz oder setzt eine koncentrirte Chlornatriumlösung zu der Flüssigkeit im Scheidetrichter. Auch durch langsames Zufliessenlassen

von wenig Alkohol unter Vermeidung von Schütteln kann die klare Trennung der Flüssigkeiten beschleunigt werden. Endlich kann man auch dem Auftreten von Emulsionen durch Benutzung von heissem Petroleumbenzin statt Aether und Waschen der Benzinlösung mit heissem Wasser begegnen.) Nach völligem Auswaschen der ätherischen Lösung wird bei hellen Oelen in der ätherischen Schicht unter Zusatz von etwas Alkohol in üblicher Weise (siehe S. 64) der Säuregehalt direkt bestimmt. Bei dunklen Oelen wird die ätherische Fettlösung in einen Erlenmeyerkolben gespült und in diesem durch Destillation von Aether befreit. Der Rückstand wird mit 20 ccm heissen Alkohols in einen Cylinder gebracht und nach erfolgter Trennung der öligen und alkoholischen Schicht in letzterer der Gehalt an freier Säure bestimmt[1]). In beiden Fällen, d. h. sowohl bei hellen als bei dunklen Oelen kann man bei Benutzung der in % SO_3 getheilten Bürette und vorstehender Versuchsausführung direkt den Gesammt-Procentgehalt an freier Fettsäure, bestehend aus der im ursprünglichen Oel enthaltenen Fettsäure und der durch Zersetzung von vorhandener Seife abgeschiedenen Fettsäure, ablesen. Der aus der Differenz ermittelte Säuregehalt wird in der oben erläuterten Weise der Berechnung des Gehalts an Seife zu Grunde gelegt, nachdem man sich vorher durch qualitative Prüfung des salzsauren Auszugs des Oeles über die Natur der Seifenbasis orientirt hat.

XIV. Gehalt an fettem Oel.

a) Qualitativ. Zum qualitativen Nachweis von fetten Oelen in flüssigen bezw. leicht schmelzbaren Schmierölen dient die Beobachtung der Seifenbildung beim Erhitzen der Oele mit Natrium bezw. Natriumhydrat. Es empfiehlt sich, je eine Probe Oel von 3—4 ccm im Reagensglas mit Natrium bezw. Natriumhydroxyd eine Viertelstunde im Paraffinbad (helle Oele auf etwa 230° C., dunkle Oele und Cylinderöle auf etwa 250° C.) zu erhitzen.

Enthält ein helles, flüssiges Mineralöl wenigstens ½ %, ein dunkles, flüssiges Mineralöl wenigstens 2% fettes Oel, so wird man immer bei je einer der beiden mit Natrium resp. Natriumhydrat erhitzten Proben nach dem Erkalten Gelatiniren oder Auftreten von Seifenschaum an der Oberfläche oder beide Erscheinungen nebeneinander beobachten. Enthält ein Cylinderöl wenigstens 1% fettes Oel, so wird man an der Oberfläche der mit Natrium bezw. mit Natriumhydroxyd erhitzten Proben nach dem Erkalten flockigen, reichlich mit Blasen durchsetzten Seifenschaum beobachten.

Als Paraffinbad kann man einen innen emaillirten eisernen Topf

---

[1]) s. jedoch Fussnote S. 65 über Verwendung von Alkaliblau.

benutzen. Von dem Kontrollversuch mit Natrium kann man absehen, wenn, wie es häufig der Fall ist, die Möglichkeit, bis zu 1 bezw. 2% herab Zusätze von fettem Oel nachzuweisen, genügt.

b) Quantitativer Nachweis. Zur Führung dieses Nachweises kann man entweder nach dem Verfahren von Spitz und Hönig (s. „Oele und Fette") das Mineralöl bestimmen und, unter Berücksichtigung eines etwaigen Gehaltes des zu prüfenden Oeles an freier Fettsäure, den Gehalt an verseifbarem Fett aus der Differenz zwischen dem angewandten Oelgewicht und der Summe von freier Fettsäure und Mineralöl ermitteln, oder man bestimmt die Verseifungszahl (s. „Oele und Fette") und berechnet aus ihr den Gehalt an fettem Oel. Zur Bestimmung der Verseifungszahl kocht man, je nachdem wenig oder viel fettes Oel vermuthet wird, 2—4 g des zu prüfenden Oeles mit 25 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge unter Zusatz der gleichen Menge Benzol $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler und titrirt dann zurück. Man ist bei dieser Verseifungsart sicher, vollständige Verseifung der vorhandenen Fette herbeizuführen, während dies bei der sonst üblichen Verseifung ohne Zusatz eines Lösungsmittel nicht immer der Fall ist. Für die als Zusätze in Frage kommenden fetten Oele kann man 185 als mittleren Werth der Verseifungszahl, für die Mineralöle die Verseifungszahl 0 annehmen. Findet man also die Verseifungszahl 93,5, so beträgt der Gehalt an fettem Oel 50%, findet man die Zahl 18,5, so sind 10% fettes Oel zugegen. Von der gefundenen Verseifungszahl müssen die Anzahl mg KOH natürlich in Abzug gebracht werden, welche zur Neutralisation etwa vorhandener freier Säure im Oel dienen, wenn die Menge des vorhandenen fetten Oeles aus der Verseifungszahl richtig bestimmt werden soll.

Liegt ein Zusatz von Wollfett vor, das sich gewöhnlich bereits durch seinen Geruch und Verdickung des Mineralöls verräth, so ist die Verseifungszahl dieses Fettes (im Mittel 105) der Berechnung des Gehaltes an verseifbarem Fett zu Grunde zu legen.

Da man ferner bei der oben erwähnten gewichtsanalytischen Bestimmung nach Spitz und Hönig bei Gegenwart von Wollfett auch die in letzterem enthaltenen höheren unverseifbaren Alkohole mit dem abgeschiedenen Mineralöl zusammen erhält, so ist eine Trennung der letzteren von den Alkoholen durch zweistündiges Kochen gleicher Gewichtstheile der Mischung von Mineralöl und höheren Alkoholen einerseits und Essigsäureanhydrid andererseits am Rückflusskühler erforderlich. Hierbei gehen die Alkohole als Ester in die saure Lösung und werden unter mehrfachem Auswaschen mit einigen Kubikcentimetern Essigsäureanhydrid im Scheidetrichter vom Mineralöl nach dem Abkühlen der Flüssigkeiten getrennt. Einige Procente (3—5) der Mine-

ralölsubstanz gehen hierbei mit in Lösung und sind entsprechend in Rechnung zu ziehen. Da ferner im Wollfett selbst auch geringe wechselnde Mengen von Kohlenwasserstoffen vorhanden sind und es fraglich erscheint, ob die Verseifung des Wollfettes beim Kochen mit alkoholischem Kali ganz vollständig ist, so liefert die quantitative Bestimmung des Wollfettes immer nur Annäherungswerthe.

c) Ermittlung der Art des fetten Oeles. Für diesen Zweck wird die nach Spitz und Hönig gewonnene, die Fettsäuren des verseifbaren Fettes enthaltende Seifenlauge nach völliger Erschöpfung durch Petroleumbenzin im Scheidetrichter mit Mineralsäure unter Zusatz von Petroläther zersetzt, wobei die Fettsäuren in petrolätherische Lösung gehen und nach Verdunstung des Petroläthers rein zu erhalten sind. Unlösliche Oxysäuren scheiden sich in der Trennungsschicht der sauren und petrolätherischen Lösung oder an der Wandung des Scheidetrichters ab; sie werden durch Abgiessen oder Filtration der Lösung und spätere Auflösung in absolutem Alkohol isolirt. Die übrigen Fettsäuren werden nach genügender Trocknung auf Jodzahl, Molekulargewicht und Schmelzpunkt geprüft. Aus den Eigenschaften der Fettsäuren wird nach den im Abschnitt „Fette und Oele" gegebenen Anleitungen auf die Natur des dem Mineralöl zugesetzten fetten Oeles geschlossen.

XV. Gehalt an fremden unverseifbaren Oelen (Steinkohlentheer-, Braunkohlentheer-, Buchenholztheer- und Harzöle.)

a) Harzöle. Mineralöle färben beim Schütteln mit Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,53—1,62 die Säure in der Regel nur schwach bräunlichgelb bis schwach braun, nur selten entstehen stärkere bräunlichrothe Färbungen. Harzöle färben obige Schwefelsäuren stets stark blutroth und verrathen sich hierdurch in Zusätzen bis zu 1% herab.

Harzöle drehen ferner die Polarisationsebene um 30—50° nach rechts, Mineralöle verursachen höchstens Drehung von 1,2°. Harzöl hat auch eigenthümlichen Geruch und Geschmack, sein spec. Gew. beträgt 0,970—1,00, dasjenige der Mineralöle 0,840—0,930. Der Brechungskoëfficient der Harzöle nach Abbe beträgt bei 18° C. 1,535—1,549, derjenige der Mineralöle 1,500—1,507. Beim Schütteln von 1 Vol. Oel mit 2 Vol. absolutem Alkohol werden bei Zimmerwärme von Harzöl 50—100, von Mineralschmierölen 2—12 Vol.-% gelöst. Sehr dünne Mineralöle, sog. Mischöle, leichte Spindelöle und leichte Maschinenöle galizischer Provenienz sind bis zu 35 Vol.-% löslich. In einem Kubikcentimeter Essigsäureanhydrid gelöst, giebt Harzöl auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,530 eine ausgeprägte violettrothe Färbung, Mineralöle geben schmutziggrüne bis braune unbestimmte Färbungen.

Vorstehende Merkmale genügen zum qualitativen Nachweis und zur groben Schätzung des Harzöls im Mineralöl. Handelt es sich um

genaueren Bestimmung des Harzöls, so bedient man sich des nachfolgenden Verfahrens von Storch:

10 g Oel (fettfreies) werden mit der fünffachen Menge 96-procentigem Alkohol leicht erwärmt und geschüttelt. Die abgegossene abgekühlte Lösung wird, nachdem man das im Kolben zurückgebliebene Mineralöl mit wenig 96-procentigem Alkohol gewaschen hat, in einen tarirten Erlenmeyer-Kolben gebracht und dort vom Alkohol durch Erhitzen im Wasserbad befreit. Der Rückstand (A) wird gewogen und dann mit der zehnfachen Menge Alkohol behandelt. Das in Lösung gehende Harzöl wird nach dem Verdunsten des Lösungsmittels gewogen (B). Das in B gelöste Mineralöl berechnet sich wie folgt: Sind zum Lösen der 10 g Substanz a, zum Lösen von A b g Alkohol verbraucht, so lösten a — b g Alkohol A — B g Mineralöl, also lösen b g Alkohol $\frac{(A - B)\, b}{a - b}$ g Mineralöl; diese Menge ist von dem Gewicht B abzuziehen, um die richtige Menge Harzöl zu erhalten.

b) Steinkohlentheeröle. Diese Oele sind, soweit sie als Zusatz zu Mineralölen in Frage kommen, die schweren dunklen Anthracenöle, deren spec. Gew. über 1,0 liegt. In Alkohol sind sie ebenso wie ihre Destillate völlig bei Zimmerwärme löslich, ihr Geruch ist meistens charakteristisch kreosotartig, Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,530 wird von ihnen tiefdunkel gefärbt. Vorstehende Eigenschaften ermöglichen die Erkennung dieser Oele in Mineralölen mit hinreichender Genauigkeit.

c) Hochsiedende Braunkohlentheeröle haben meistens etwas kreosotartigen Geruch, schwankende specifische Gewichte (0,89—0,97) und sind, bei Zimmerwärme mit dem doppelten Volumen Alkohol geschüttelt, zu 22—62% löslich. Ihre Viskosität (Engler) bei Zimmerwärme (20°) ist meistens sehr gering (1,6—3,0), ausnahmsweise kommen auch dickere Oele vor (bis 30). Der Nachweis der Braunkohlentheeröle in Mineralölen lässt sich nach Vorstehendem nicht immer mit genügender Sicherheit erbringen.

d) Buchenholztheeröl verräth sich durch seinen durchdringenden charakteristischen Geruch; sein spec. Gew. liegt nahe bei 1, in Alkohol absol. ist es wie Steinkohlentheeröl völlig löslich. Das Oel wie seine Destillate mischen sich nicht mit fetten Oelen oder mit Mineralölen.

XVI. Gehalt an Kautschuk.

Um Mineralölen dickflüssigere Beschaffenheit zu geben, setzt man denselben bisweilen in geeigneter Weise Kautschuk zu. Der Kautschuk verräth sich in der Regel durch die Eigenthümlichkeit des Oeles, beim Aufnehmen mit Glasstab oder, zwischen den Fingern gedrückt, beim Entfernen der Finger von einander dünne Fäden zu ziehen. Qualitativ und annähernd quantitativ kann man den Kautschuk durch

Fällen mittels absoluten Alkohols in ätherischer Lösung des Oels nachweisen. Der Kautschuk ist, sofern er sich im völlig homogenen, gelösten Zustand im Oel befindet, als unschädlicher Zusatz, der nicht metallangreifend oder verharzend wirkt, anzusehen. Ein mit Kautschuk versetztes Oel besitzt eine grössere Schlüpfrigkeit und ein grösseres Adhäsionsvermögen als das entsprechende kautschukfreie Oel. Zu hoher Kautschukzusatz erhöht die innere Reibung des Oeles über Gebühr und ist darum als schädlich anzusehen. Solche Oele haben auch zum Theil klumpige Beschaffenheit.

XVII. Gehalt an Entscheinungsmitteln und Parfümirungsstoffen.

Man benutzt in der Praxis zur Beseitigung der Fluorescenz von Mineralölen das Nitronaphtalin $C_{10}H_7NO_2$, zur Beseitigung eines unliebsamen oder charakteristischen Fettgeruches das Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$. Das letztere ist an seinem bittermandelölartigen Geruch leicht zu erkennen. Gelbe Anilinfarben, welche gleichfalls zur Verdeckung der Fluorescenz benutzt werden, verrathen sich schon durch ihre augenfällige gelbe Färbung. Die mit Nitronaphtalin entscheinten Mineralöle dunkeln beim Stehen nach.

Zum sicheren Nachweis des fast geruchlosen Nitronaphtalins dienen folgende Reaktionen:

a) Vorprobe. Kocht man reine helle Mineralöle etwa 1—2 Minuten im Reagensglas mit 2—3 ccm koncentrirtem alkoholischem Kali (etwa doppelt normal), so erhält man gelbe bis braungelbe Lösungen, ebenso verhalten sich Mischungen mit fetten Oelen, nur bei Zusätzen von Thranen werden gelbrothe bis blutrothe Färbungen nach längerem Kochen beobachtet.

Nitronaphtalin, Nitrobenzol, sowie die mit diesen Stoffen versetzten Oele und Fette geben nach kurzem Kochen ($^1/_2$—$1^1/_2$ Minuten) mit alkoholischer Kalilauge in Folge von Reduktion (zu Azoxykörpern u. s. w.) blutrothe bis violettrothe Färbung; hierbei werden insbesondere die an den Innenwandungen des Reagensglases über der Hauptflüssigkeitsmenge haftenden Tröpfchen der Mischungen von Fett und alkoholischem Kali sofort rothviolett gefärbt, wenn man die entsprechende Stelle der Aussenwand des Gläschens vorübergehend mit der Gasflamme bestreicht.

Die vollständige Sicherheit bezüglich der Anwesenheit der Nitrokörper, speciell des Nitronaphtalins, bietet die folgende Reaktion.

b) Hauptprobe. Diese Probe wird bei positivem Ausfall der Vorprobe ausgeführt und beruht auf der gänzlichen Reduktion des Nitronaphtalins durch nascirenden Wasserstoff zu α-Naphtylamin. Zur Ausführung der Probe werden einige Kubikcentimeter des zu prüfenden Oeles im Erlenmeyerkolben 5—10 Minuten lang unter Er-

hitzung mit Zinn und Salzsäure reducirt. Durch Einbringen eines Platindrahtes in die kochende Säure begünstigt man die Stetigkeit der Gasentwicklung. Die salzsaure Lösung, welche bei vorheriger Anwesenheit von Nitronaphtalin neben Zinnchlorür salzsaures Naphtylamin in Lösung enthält, wird mittels Scheidetrichters von der Fettschicht sorgfältig getrennt, ev. noch von emulgirten Oeltheilchen durch Filtration befreit und dann in einem zweiten Scheidetrichter mit so viel Kali- oder Natronlauge versetzt, dass das gefällte Zinnhydroxyd wieder gelöst wird. Nach dem Abkühlen wird die Lösung, welche nunmehr das durch Kalilauge in Freiheit gesetzte α-Naphtylamin enthält und dessen deutlichen Geruch zeigt, mit 10—20 ccm Aether tüchtig durchgeschüttelt. Vorhandenes α-Naphthylamin geht hierbei in den Aether über und ertheilt diesem eine violette Färbung mit Fluorescenzerscheinung. Die ätherische Lösung wird nach dem Ablassen der wässrigen alkalischen Lösung in einer kleinen Glasschale zur Trockne eingedampft. Bei Gegenwart von α-Naphtylamin bleibt letzteres als violett gefärbtes, stark riechendes Salz zurück. Behandelt man dieses mit wenigen Tropfen Salzsäure, so erhält man theilweise gelöstes, theilweise ungelöstes salzsaures Salz, welches jedoch nach dem völligen Verdampfen der Salzsäure mit Wasser eine klare Lösung giebt, in welcher Eisenchlorid einen starken azurblauen Niederschlag hervorruft. Dieser Niederschlag nimmt, abfiltrirt, alsbald eine purpurrothe Färbung an, während das Filtrat eine schöne violette Färbung zeigt.

XVIII. Gehalt an Leim und anderen wasserlöslichen Substanzen (schwefelsaurem Natron, von der Raffination herrührend). Thierischer Leim findet sich zuweilen in Mineralölen, von schlecht geleimten Fässern herrührend, in sehr geringen Mengen und kann in folgender Weise erkannt werden:

100 g Oel werden mit siedend heissem Wasser im Erlenmeyerkolben gehörig durchgeschüttelt. Nach Trennung der wässrigen und öligen Schicht wird von ersterer, welche Leim und etwa vorhandene Alkaliseifen aufnimmt, ein aliquoter Theil, z. B. 60 ccm, in einen Messcylinder filtrirt, in eine gewogene Glasschale gespült und in dieser auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird, sofern derselbe überhaupt eine zu beachtende Menge Substanz repräsentirt, und nach der äusseren Beschaffenheit und Geruch beim Erhitzen die Gegenwart von Leim vermuthet werden kann, 2—3 mal mit 5—8 ccm heissem absolutem Alkohol, welcher vorhandene Alkaliseifen löst, extrahirt. Ein etwa zurückgebliebener Leimrückstand, welcher nach Verdampfung des Alkoholrestes gewogen werden kann, giebt beim Erhitzen auf dem Platinblech den charakteristischen Geruch nach stickstoffhaltiger organischer Substanz. In 1—2 ccm Wasser gelöst, giebt der

Rückstand auf Zusatz koncentrirter Gerbsäure gelblichweissen Niederschlag oder Trübung.

Schwefelsaures Natron, das zuweilen das Trübewerden, sog. „Brechen", der Mineralöle veranlasst, kann im wässrigen Auszug durch Baryumchlorid etc. nachgewiesen werden.

XIX. Suspendirte Stoffe.

a) Zufällige mechanische Verunreinigungen. Mechanische Verunreinigungen sind bei hellen Oelen mit blossem Auge, bei dunklen Oelen nach dem Durchsieben durch $^1/_3$ mm-Maschensieb und Abspülen des letzteren durch Aether zu erkennen.

Zur quantitativen Ermittlung der mechanischen Verunreinigungen wird eine gewogene Menge (3—6 g) des gut durchgeschüttelten Oels im Glascylinder in 100 ccm Benzin[1]) gelöst. Die Lösung wird nach Stehen über Nacht durch ein gewogenes Filter gegossen. Letzteres wird mit Benzin unter Nachspülung des Glascylinders so lange gewaschen, bis die Auswaschlösung nach dem Verdunsten des Benzins auf dem Wasserbad keinen Rückstand mehr giebt. Der Rückstand auf dem Filter wird alsdann bei 105° getrocknet und gewogen.

b) Asphalt und Pechtheile. In dunklen Oelen können sich neben den in Benzol unlöslichen mechanischen Verunreinigungen auch in Benzol lösliche suspendirte Asphaltstoffe finden. Um diese zu kennzeichnen, muss man den Asphaltgehalt nach S. 7 u. 8 im bei Zimmerwärme filtrirten und nicht filtrirten Oel bestimmen. Aus der Differenz ergiebt sich die Menge des suspendirten Asphalts. In analoger Weise können die in Alkohol - Aether unlöslichen, im Oel suspendirten Pechstoffe bestimmt werden (siehe S. 8).

c) Vaseline, Paraffin, Seife etc. Ausser vorstehenden Stoffen können in Mineralölen noch Vaseline- und Paraffintheilchen, Eisenseifen u. s. w. suspendirt sein. Man kann diese Stoffe meistens nach Filtration näher untersuchen. Z. B. hinterlässt der Filterrückstand, wenn er Eisenseife enthält, beim Verbrennen Rückstand von Eisenoxyd, durch Salzsäure lässt sich die Fettsäure abspalten u. s. w. Ueber die Zusammensetzung dieser nicht zufälligen Verunreinigungen muss von Fall zu Fall entschieden werden.

XX. Gehalt an gelöstem Asphalt, Pech und Paraffin.

Diese Stoffe sind als natürliche Bestandtheile von Schmierölen zu betrachten. Die dunklen Oele sind als Auflösungen der festen Pech- und Asphaltstoffe in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen anzusehen. Die Bestimmung der genannten Stoffe in Schmierölen hat nur in ganz be-

[1]) Dunkle Oele werden zur Vermeidung von Asphaltabscheidung in Benzol gelöst, siehe S. 7.

sonderen Fällen Interesse; sie geschieht, wie unter „Rohpetroleum“ beschrieben.

XXI. Gehalt an Ceresin.

Den bei Zimmerwärme flüssigen Dampfcylinderölen wird bisweilen zur Verdickung eine geringe Menge Ceresin beigegeben; die Oele erhalten hierdurch salbenartige Konsistenz. Der Ceresinzusatz verräth sich bei nicht zu dunklen Oelen durch Auftreten eines hellweissen Niederschlags beim Zusatz von 3 Th. Alkohol zu 4 Th. der ätherischen Lösung des Oeles. Der weisse Niederschlag, welcher sich leicht abfiltriren und durch Waschen mit Alkohol-Aether reinigen lässt, schmilzt entsprechend dem Verhalten des Ceresins in der Regel zwischen 68 und 71°. Zur quantitativen Bestimmung, welche zur Zeit mangels eines besonderen Interesses für den Gegenstand noch nicht bearbeitet ist, wird man versuchen, durch wiederholtes Fällen des Ceresins bei verschiedenen Temperaturen über 0° die Hauptmenge des Ceresins ähnlich wie bei der Paraffinbestimmung abzuscheiden.

XXII. Der Raffinationsgrad.

Ueber den Raffinationsgrad der Mineralöle geben in der Hauptsache die unter I, V, VI, XII und XIII aufgeführten Prüfungen Aufschluss. Ein gut gereinigtes Mineralschmieröl soll, sofern es Destillat ist, völlig klar durchsichtig sein und bei längerem Stehen und Temperaturwechsel keine Abscheidungen oder Bodensatz bilden. Es soll mithin frei sein von Wasser, Harztheilchen, Natriumsulfat und gelösten Erdölseifen. Man hat nun zum speciellen Nachweis der letzteren noch sog. Laugenproben eingeführt, indessen muss bemerkt werden, dass diese Proben von fachkundigen Technikern der Erdölindustrie z. Th. wenig anerkannt werden und mithin nur bedingten Werth haben. Der Vollständigkeit wegen sei jedoch noch eine derartige Laugenprobe von Lissenko und Stepanow nachstehend mitgetheilt. Diese Autoren haben sich sehr eingehend mit dem Studium dieser Proben befasst.

Nach Lissenko und Stepanow werden 5 ccm $1^1/_2$ %-iger wässriger Natronlauge mit 10 ccm Oel bei etwa 80° C. 2—3 Minuten stark geschüttelt. Hierauf lässt man die Mischung 2—3 Stunden in Wasser von 70° C. stehen. Als Beweis für die ungenügende Raffination gilt die Bildung eines Seifenhäutchens, davon herrührend, dass die in Oel befindliche freie Naphthasäure, welche die Säure gelöst hielt, neutralisirt wird, und die in verdünntem Alkali unlösliche Seife sich ausscheidet.

B. Fette Oele.

Soweit es sich um die Beurtheilung der fetten Oele zu Schmierzwecken handelt, ist hauptsächlich die Prüfung dieser Oele auf Reinheit heranzuziehen. Dieses Gebiet ist im Kapitel „Oele und Fette“ ausführlich

behandelt. In vereinzelten Fällen ist es, z. B. bei Prüfung auf den Grad der Feuergefährlichkeit, auf Konsistenz, Gefriervermögen etc., erforderlich, einige unter A. Mineralschmieröle beschriebene Verfahren heranzuziehen.

Zur Bestimmung des Gefriervermögens wird bei fetten Oelen das S. 50 beschriebene einfachere Verfahren im Reagensglas benutzt. Man kühlt zwei Proben, eine von Zeit zu Zeit mit Glasstab bewegte und eine in Ruhe befindliche wenigstens 4 Stunden auf die in Frage kommende Temperatur ab. Einzelne zur Ueberkältung neigende Oele, wie Rüböl, Senföl etc., bedürfen aber oft 8—10 stündiger, ja eintägiger Abkühlung, bis Erstarren bei der eigentlichen Gefriertemperatur eintritt. Die zeitweise Bewegung der abgekühlten Oele mit Glasstab befördert die Erstarrungserscheinungen. Immerhin können z. B. Rüböle, welche nach 4 stündiger Abkühlung auf 0° mit Glasstab noch klarflüssig sind, erst nach 8—10 Stunden, z. Th. erst nach eintägiger Abkühlung auf 0° ganz erstarren.

Der Flüssigkeitsgrad der fetten Oele variirt weit weniger als derjenige der Mineralöle; so haben Rüböle, Baumöle, flüssige Klauen- und Knochenöle im flüssigen Zustand einen Flüssigkeitsgrad nach Engler bei 20° von 11—15, halbtrocknende Oele (Sesamöl, Cottonöl etc.) von 9,3—10,4 und trocknende Oele 6,8—8,3. Eine Ausnahme machen Ricinusöl mit dem Flüssigkeitsgrad 139—140 und die ihm verwandten Oele. Spermacetiöle haben einen Flüssigkeitsgrad von 5,6—7,05.

Zur Ermittlung des Flammpunktes von fetten Oelen ist zu bemerken, dass ein und dasselbe Oel bei wiederholter Prüfung auf dem Pensky'schen Apparat wegen der Zersetzlichkeit dieser Oele beim starken Erhitzen oft erheblich verschiedene Zahlen liefern kann. In der Regel liegen aber die Flammpunkte der fetten Oele bedeutend höher als bei 200°.

C. Mischungen von fetten Oelen und Mineralölen.

Die Untersuchung dieser Mischungen geschieht in der Hauptsache nach den im Abschnitt A. Mineralschmieröle beschriebenen Untersuchungsmethoden. Handelt es sich darum, aus derartigen Gemischen das vorhandene Mineralöl und fette Oel abzuscheiden und auf seine Eigenschaften zu prüfen, so sind insbesondere die S. 46 u. 73 beschriebene Methoden heranzuziehen.

D. Konsistente Schmiermittel.

Ein allgemein gültiger Prüfungsgang lässt sich nicht ohne Weiteres für alle konsistenten Schmiermittel aufstellen. Vielmehr erweisen sich bei der Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung dieser Materialien für

die verschiedenartigen Produkte von einander abweichende Prüfungswege oft als recht zweckdienlich.

Bei den konsistenten Maschinenfetten kommen hauptsächlich folgende Punkte der Untersuchung in Betracht:

I. Aeussere Erscheinungen; insbesondere wird auf helle Farbe und homogenes Aussehen an verschiedenen Stellen des Probematerials Werth gelegt.

II. Schmelzpunkt (besser Fliesspunkt genannt), d. i. derjenige Wärmegrad, bei welchem das Fett in eine bewegliche, flüssige Masse übergeht.

III. Ermittlung der Zusammensetzung:

a) Beschwerungsstoffe (Schwerspath, Kieselguhr, Kalk etc.), Graphit sowie zufällige feste Verunreinigungen;
b) Gehalt an Seife, freier Fettsäure oder freiem Alkali, Mineralöl, Harzöl, Theeröl, verseifbarem Oel, Wasser;
c) Nebenbestandtheile wie Glycerin, welches in geringen Mengen ständiger Begleiter konsistenter Fette ist und von der Verseifung bei Herstellung der Fette herrührt, Nitrobenzol und Nitronaphtalin (zum Parfümiren bezw. Entscheinen der Mineralöle benutzt) sind nur bei ganz ausführlichen Analysen zu bestimmen.

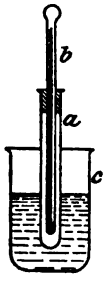
I. Aeussere Erscheinungen. Diese geben unter Umständen schon einen gewissen Anhalt für dessen Beurtheilung. Ein gut durchgearbeitetes Maschinen- oder Wagenfett muss an allen Stellen sowohl in Bezug auf Konsistenz als Farbe thunlichst gleichartig sein; es soll schmalz- bis butterartige Consistenz zeigen. Der Geruch kann die Gegenwart von Harzöl, Theeröl, Nitrobenzol etc. verrathen. Helle gelbe bis höchstens bräunlich- oder rothgelbe Fette werden im Allgemeinen den dunkleren Fetten gegenüber bevorzugt.

II. Fliess- bezw. Schmelzpunkt. Der Schmelzpunkt der konsistenten Fette wird im Handel vielfach zur Beurtheilung ihrer Güte in übertriebener Weise herangezogen. Ein normales Fett soll bei etwa 70° C. schmelzen. Von einem scharfen Schmelzpunkt kann bei derartigen Produkten überhaupt kaum gesprochen werden. Beim Schmelzen dieser Fette findet zunächst ein Erweichen der Oberfläche statt, und schliesslich gelangt nur der eigentliche Fettbestandtheil der Fette, aber nicht der seifenartige Bestandtheil beim Fliessen der Fett masse zum Schmelzen. Zur Orientirung über die Schmelzbarkeit benutzt man zweckmässig die auch bei anderen Fetten mehrfach angewandte Pohl'sche Methode (siehe Fig. 35) in etwas modificirter Form:

Das cylindrische Quecksilbergefäss eines Thermometers wird bei Zimmerwärme mit dem Fett so weit überzogen, dass eben die spiegelnde

Oberfläche des Quecksilbergefässes dem Blick entschwindet. (Bei seifenfreiem und klarschmelzendem Fett taucht man das Quecksilbergefäss in das auf dem Wasserbade geschmolzene Fett und lässt das Thermometer nach dem Herausnehmen aus dem Fett über Nacht liegen, bevor der Schmelzpunkt bestimmt wird.) Das Thermometer wird nach nebenstehender Skizze in einem Reagensglas von 18 mm Weite befestigt und im Wasserbad erhitzt. Beginn des Weichwerdens ist diejenige Temperatur, bei der an der Oberfläche des Fettes ein Schmelzen zu bemerken ist, Beginn des Fliessens derjenige Punkt, bei dem ein am unteren Ende des Quecksilbergefässes sich ansammelnder Tropfen des Fettes abfällt. Von jeder Fettprobe sind wenigstens vier Schmelzpunkte von verschiedenen Stellen des Probegefässes zu nehmen, da nicht sorgfältig gemischte Fette oft sehr abweichende Schmelzpunkte an verschiedenen Stellen zeigen.

Fig. 35.



III. Zusammensetzung. Löst sich das Fett, was nur selten vorkommt, in Benzin oder Aether klar auf und hinterlässt es beim Verbrennen auf dem Platinblech keinen Aschenrückstand, so sind nur reine Fettbestandtheile, ev. auch Zusätze von Harz und Ceresin zugegen, welche nach den anderweitig (S. 66 u. 78) gegebenen Anweisungen nachgewiesen werden. Beträchtliche Mengen von Wasser verursachen in der Benzinlösung eine Trübung, welche auf Zusatz von absolutem Alkohol verschwindet. Bei völliger Löslichkeit des Fettes in Benzin wird das Fett dann in üblicher Weise, wie unter Fetten beschrieben, untersucht.

Ist das Fett, wie das bei Wagenfetten, konsistenten Maschinenfetten und ähnlichen seifenhaltigen Produkten der Fall ist, in Benzin zum Theil unlöslich, so wird eine Probe des Fettes in einem Gemisch von Benzin und absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung wird der Ruhe überlassen und dann filtrirt. In Lösung sind Fett, Seife, Mineralöl, im Rückstand etwaige Verunreinigungen von freiem Kalk, kohlensaurem Kalk, sowie Zusätze von Schwerspath, Kieselguhr, Graphit etc., die nach dem bekannten analytischen Verfahren untersucht werden.

Bei einem typischen konsistenten Fett erfolgt die quantitative Bestimmung der Hauptbestandtheile und Verunreinigungen in folgender Weise:

a) Freie Fettsäure: 3—4 g Fett werden mit 50—100 ccm 96%-igem Alkohol heiss geschüttelt. Nach Abkühlung der Mischung wird die alkoholische Lösung abgegossen oder filtrirt und titrirt. Die Ausschüttlung und Titration wird bei erheblichem Befund an freier Fettsäure mit dem zurückgebliebenen Fettrest wiederholt.

b) Freier Kalk und sonstige mechanische Verunreinigungen. Etwa 10 g des Fettes werden im Erlenmeyerkolben mit etwa 200 ccm (evtl. noch etwas mehr) eines Gemisches von Petroleumbenzin (spec. Gew. 0,70) und absolutem Alkohol so lange stark geschüttelt, bis alle fettigen Theile gelöst sind. Nach mehrstündigem Stehen (am besten über Nacht) scheiden sich etwa vorhandener freier Kalk und andere mechanische Verunreinigungen ab; sie werden auf gewogenem Filter filtrirt, gewaschen, gewogen und dann in bekannter Weise näher untersucht.

c) Gehalt an Seife. Eine gewogene Menge des Fettes wird mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von heissem Petroleumbenzin versetzt; in der salzsauren Lösung wird die Seifenbasis qualitativ, und wenn mehrere Basen (z. B. Kalk und Natron) in erheblicher Menge zugegen sind, quantitativ bestimmt. In der petrolätherischen Lösung wird nach Auswaschung der Salzsäure unter Alkoholzusatz der Säuregehalt bestimmt. Aus der Zunahme des letzteren gegenüber dem im ursprünglichen Fett ermittelten Fettsäuregehalt berechnet sich nach S. 70 der Gehalt an Seife. Bei der Mehrzahl der konsistenten Fette besteht die Seife nur aus fettsaurem Kalk (s. auch unter e).

d) Verseifbares Fett ist in konsistenten Fetten, von unvollkommener Verseifung herrührend, meist nur in sehr geringfügiger Menge (bis 5%) zugegen. Zu seiner Bestimmung wird die nach c) erhaltene petrolätherische, von Kalk befreite neutralisirte Fettlösung durch Abdampfen von Petroläther und Alkohol befreit und dann mit $\frac{n}{1}$ alkoholischem Kali unter Zusatz der gleichen Menge Benzin am Dephlegmator $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht. Nach Entfernung der Lösungsmittel wird die gesammte, nunmehr vorhandene Alkaliseife unter Zusatz von heissem Petroleumbenzin mit verdünnter Salzsäure zersetzt und in der Benzinlösung nach Auswaschung der Salzsäure der Fettsäuregehalt bestimmt. Aus dem Mehrbetrag dieses Säuregehaltes gegenüber dem unter c) bestimmten ergiebt sich der Gehalt an verseifbarem Fett nach folgender Beziehung:

1% Fettsäure, als SO_3 berechnet, entspricht im Mittel 7,5% verseifbarem Fett. Für Wollfette gilt der S. 72 gemachte Vorbehalt.

e) Art des zur Verseifung benutzten Fettes. Um dieses kennen zu lernen, wird die unter f) gewonnene Alkaliseifenlösung nach erfolgter Reinigung durch Petroläther mit Mineralsäure zersetzt. Aus den Eigenschaften (Jodzahl, Verseifungszahl, Erstarrungspunkt) der abgeschiedenen gereinigten Fettsäuren wird auf die Eigenschaften des benutzten Fettes geschlossen. Ist die Verseifungszahl erheblich von der Durchschnittszahl 185 entfernt, so ist aus ihr unter Zugrundelegung des gefundenen Basenbestandtheils noch genauer als dies nach c) geschehen, die im Fett vorhandene Seifenmenge zu berechnen (siehe S. 70).

f) Mineralöl wird in der nach d) erhaltenen petrolätherisch-alkoholischen neutralisirten Lösung nach Auswaschen der Seife mit Petroläther gewonnen. Der petrolätherische Extrakt wird nochmals mit alkoholischer $\frac{n}{10}$ Lauge neutralisirt. Nach Filtration der hierbei ausgeschiedenen Seifen wird die Lösung eingedampft und der Abdampfrückstand gewogen (siehe „Oele und Fette"). Das abgeschiedene Mineralöl wird in der früher beschriebenen Weise auf Flüssigkeitsgrad, äussere Erscheinungen, specifisches Gewicht, Alkohollöslichkeit, Harzöl, Entscheinungsstoffe etc. geprüft und so in seinen Eigenschaften genau gekennzeichnet.

g) Wassergehalt. 3—5 g Fett werden auf stark kochendem Wasserbad in einer Glasschale unter Verrühren mit 10—15 ccm absoluten Alkohols so lange erhitzt, bis die Masse nicht mehr schäumt und fast klar erscheint. Aus dem Gewichtsverlust beim Erhitzen ergiebt sich der Wassergehalt.

h) Freies Glycerin kommt in geringer Menge (0,5—2%) in konsistenten Fetten vor und rührt von dem Verseifungsprocess her. Die genaue Bestimmung des Glycerins nach den im Abschnitt „Glycerin„ beschriebenen Methoden ist hier in der Regel nicht erforderlich. Es genügt vielmehr im Allgemeinen folgendes Abscheidungsverfahren: Das zu prüfende Fett (etwa 10—15 g) wird in Petroläther gelöst und mit verdünnter Salzsäure, bis eben saure Reaktion eintritt, zersetzt. Die abgezogene saure Lösung, zu welcher noch die erste saure Nachwaschung der petrolätherischen Lösung gegeben wird, wird mit Soda abgestumpft zur Trockne auf dem Wasserbad eingedampft. Etwa beim Eindampfen sich ausscheidende Stoffe werden abfiltrirt. Der beim Verdampfen der klaren Lösung verbleibende Rückstand wird mit möglichst kleinen Mengen absolutem Alkohol extrahirt, bis der Extrakt nach dem Abdampfen des Alkohols keinen Glycerinrückstand mehr giebt. Die vereinigten alkoholischen Extrakte werden in gewogener Schale so lange eingedampft, bis eben der Geruch nach Alkohol verschwunden ist. Nach Trocknung der Schale im Exsikkator wird das erhaltene Glycerin gewogen.

i) Parfümirungsstoff. Als solcher kommt hauptsächlich bei konsistenten Fetten Nitrobenzol in Betracht.

E. Emulgirbare Mineralöle.

(Bohr- oder Werkzeugmaschinenöle.)

Die leichte Emulgirbarkeit der Bohröle in Wasser beruht auf ihrem Gehalt an im Mineralöl gelöster Alkali- oder Ammoniakseife.

Die Prüfung dieser Oele erstreckt sich auf

I. Zusammensetzung,

II. Emulgirbarkeit mit Wasser, Haltbarkeit der Emulsionen beim Stehen und Rostschutzvermögen der Emulsionen.

Da Auflösungen von Ammoniakseife in Mineralölen zugleich den Gefrierpunkt von Wasser herabsetzen, hat man auch versucht, diese Oele als Zusatz zu Druckwasser bei hydraulischen Pressen etc. zu benutzen. Für solche Zwecke ist auch die Gefriertemperatur wässriger Emulsionen des Oeles mit verschiedenem Procentgehalt an Oel zu ermitteln.

Diejenigen Bohröle, welche Ammoniakseife enthalten, geben beständig in Folge von spontaner Zersetzung der Ammoniakseife Ammoniak an die Luft ab und enthalten demnach auch gleichzeitig freie Fettsäure. Die Untersuchung kann daher in Bezug auf Gehalt an freier Fettsäure und Ammoniak nur einen vorübergehenden Zustand der Zusammensetzung kennzeichnen.

$$\underset{\text{Oelsaures Ammoniak}}{C_{17}H_{33}CO_2NH_4} = \underset{\text{Oelsäure}}{C_{18}H_{34}O_2} + \underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3}$$

Durch längeres Erhitzen derartiger Oele auf dem Wasserbad verschwindet in Folge gänzlicher Zersetzung der Ammoniakseife die Emulgirbarkeit vollständig.

Die Analyse der Hauptbestandtheile dieser Oele geschieht in folgender Weise:

*a) **Bestimmung des gebundenen Ammoniaks*** erfolgt durch Titration in der wässrigen Emulsion des Oeles mit $\frac{n}{2}$- Salzsäure unter Zusatz von Methylorange als Indikator. Die Ammoniakseife geht hierbei in NH_4Cl und freie Fettsäure über.

*b) **Freie, nicht gebundene Fettsäure*** kann wegen der Zersetzlichkeit der Ammoniakseife durch Lauge nicht direkt durch Titration mit Lauge bestimmt werden. Sie wird entweder durch Titration mit Ammoniak oder aus der Differenz der durch Titration mit $\frac{n}{10}$- Lauge ermittelten Gesammtfettsäure und der an Ammoniak gebundenen Fettsäure berechnet. Letztere kann aus dem sub a) gefundenen Ammoniakgehalt berechnet werden.

*c) **Unverseifbares Oel*** wird in bekannter Weise nach Spitz und Hönig (siehe „Oele und Fette“ und S. 83) ermittelt.

d) Weitere zur Auflösung dienende Stoffe wie Alkohol, Benzin etc. werden nach dem Abdestilliren auf dem Wasserbad in bekannter Weise ermittelt.

F. Kautschuköle

werden wie die sonstigen Mineralöle (siehe Abschnitt A) geprüft. Die Ermittlung des Kautschukgehalts geschieht nach S. 74.

G. Mischungen von Graphit mit Talg, Ceresin etc.

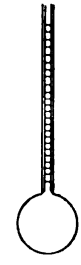
Die Untersuchung dieser Mischungen ergiebt sich aus dem unter D über Graphitzusätze Gesagten und Abschnitt A. Eine gelegentlich vom Ref. und Marcusson geprüfte Fahrradkettenschmiere, welche sich bei der Benutzung schlecht bewährt hatte, enthielt 10% in Benzin unlösliche Substanz, bestehend aus Graphit mit 20% Asche. Das in Benzin lösliche Fett enthielt 80% Talg mit 26% freier Fettsäure und Ceresin; die Schmiere war mithin ein recht minderwerthiges Produkt.

Die Bestimmung der Ausdehnungskoëffizienten

(für beliebige Arten von Oelen und Fetten).

Die Bestimmung der Ausdehnungskoëffizienten wird, wie schon in den speciellen Kapiteln beiläufig erwähnt, der Umrechnung der specifischen Gewichte für verschiedene Wärmegrade zu Grunde gelegt und kann unter Umständen zur Berechnung der Expansionsräume bei Transporten von Oelen von Interesse sein. Die Bestimmung geschieht zweckmässig entweder durch Bestimmung des spec. Gewichtes mit dem Pyknometer bei verschiedenen, um wenigstens 10° auseinanderliegenden Temperaturen oder, falls es sich um bis zur fünften Decimale genaue Bestimmungen handelt und insbesondere auch bei gleichzeitiger Untersuchung mehrerer Oele, in der nebenan abgebildeten Apparatenanordnung (Fig. 36 bis 39).

Fig. 36.



Das Princip des Apparates besteht darin, dass die Volumenausdehnung des Oeles in einem Dilatometer von 30 ccm Inhalt (Fig. 36) gemessen wird. Das Dilatometer wird anfänglich durch ein Wasserbad von Zimmerwärme (Fig. 37) und später durch ein Dampfwasserbad *B* (Fig. 38) auf konstanter Temperatur gehalten. Das Wasserbad *B* (Fig. 38) wird durch das Dampfbad *A*, dieses durch das Oelbad *C* erhitzt. *A* wird je nach der gewünschten Temperatur

mit Schwefeläther, Chloroform, Alkohol etc. beschickt und durch Kochen dieser Flüssigkeiten ebenso wie *B* auf konstanter Temperatur erhalten. Die in *A* siedenden Flüssigkeiten fliessen, nachdem sie im Allihn'schen Kühler *e* sich verdichtet haben, in das Siedegefäss zurück. Zur Beobachtung der Temperatur im Wasserbade, in welchem gleichzeitig zehn in Deckeltüllen mit Korken und Gummiringen befestigte Dilatometer Platz haben, dient ein in $^1/_{10}$ Grade getheiltes Normalthermometer. Zur Ein-

Fig. 37.

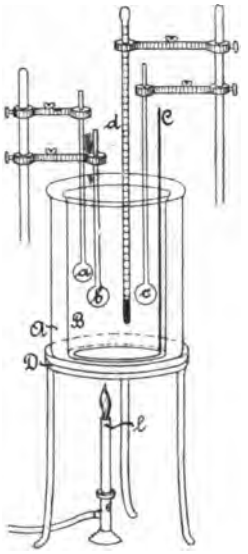
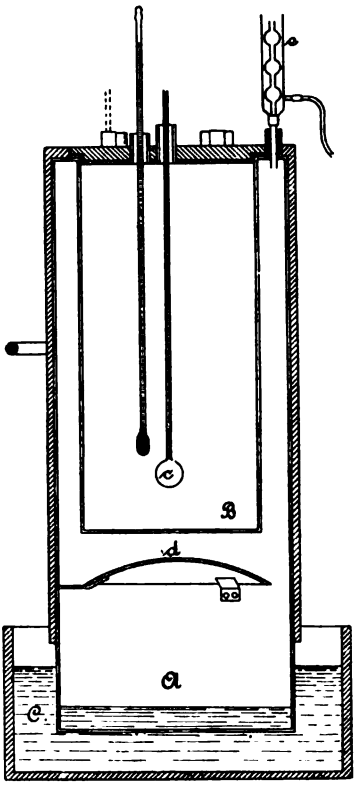


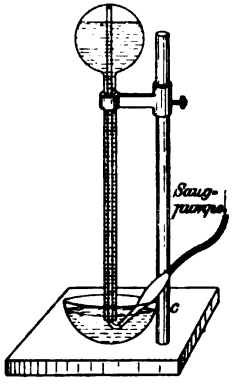
Fig. 38.



füllung der Oele in die Dilatometer werden letztere umgekehrt mit der Halsöffnung in eine mit Oel gefüllte Schale gestellt, worauf mittelst eines in das Dilatometerrohr gebrachten und knieförmig gebogenen Kapillarrohrs das Oel durch eine Wasserstrahlpumpe aufgesaugt wird (Fig. 39). Die Entleerung der Dilatometer geschieht bei gleicher Anordnung durch Einblasen von Luft mittelst der Wasserstrahlpumpe.

Die nach der Füllung des Dilatometers und Herausnahme der Kapillare gewöhnlich an der Verbindungsstelle der Kugel mit der Röhre haftende Luftblase lässt sich durch wiederholtes momentanes Saugen an der Mündung der Kapillare, häufig allerdings erst nach grossen Mühen, entfernen. Zur Reinigung der Röhrenwandung von Oel dient ein mit Schraubengewinde versehener Draht, welcher an dem gewundenen Ende mit einem leicht zu erneuernden Wattepfropf versehen wird. Zur völligen Reinigung der Dilatometer nach erfolgtem Gebrauch kann man nach Ausblasen des Oeles die Kugel mehrfach mit Aether unter Anwendung eines Kapillartrichters reinigen; der Rest des Aethers wird durch einen Luftstrom entfernt.

Fig. 89.



Vor der Benutzung werden die Röhren einer thunlichst genauen Kontrole der Kalibrirung unterzogen. Hierzu werden Kugel und Rohr bis zur obersten Marke mit gut gereinigtem Quecksilber gefüllt. Alsdann wird das Gewicht des Quecksilberfadens für die ganze Länge und einzelne Abschnitte der Kapillare festgestellt, indem das Quecksilber durch Einbringung eines unten zugeschmolzenen feinen Glasröhrchens in ein mit dem feinen Röhrchen tarirtes Bechergläschen gespült wird. Aus den erhaltenen Gewichten werden die Volumina des Quecksilbers bezw. der Röhrenabschnitte berechnet.

Für alle Röhrenablesungen müssen Korrekturentabellen angefertigt werden. Der Inhalt der Kugeln bis zur Nullmarke wird durch Auswägung mit Wasser und Kontrollwägungen mit Oel bestimmt; alle diese Wägungen werden auf den luftleeren Raum bezogen; die Wägungen der Quecksilberfäden in der Röhre werden nicht auf den leeren Raum bezogen, da die Unterschiede der gewöhnlichen Wägung und der auf den leeren Raum bezogenen hier zu geringfügige sind.

Die Berechnung der Ausdehnungskoëffizienten (α) geschieht nach der Formel

$$\alpha = \frac{V_1 - V}{(t_1 - t)\,V} + c,$$

in welcher V das beobachtete Anfangsvolumen des Oeles für die Temperatur t, V_1 das Volumen bei der höheren Temperatur t_1 und e den Ausdehnungskoëfficienten des Glases 0,000025 bedeuten.

Oele und Fette.

Von

Dr. Rob. Henriques in Berlin.

A. Die quantitativen Reaktionen.

Die Oele und Fette, wie sie uns die Natur liefert, sind im Wesentlichen Triglyceride der einbasischen fetten Säuren, sowohl der gesättigten als auch der ungesättigten. In keinem Falle ist indessen nur der Glycerinester einer Säure allein vorhanden, stets kommen deren eine ganze Reihe neben einander vor. Dagegen ist das relative Mengenverhältniss dieser einzelnen Verbindungen in einer jeden reinen Fettsorte ein annähernd konstantes, so dass man, falls dieses erkannt ist, auch auf den Ursprung des Naturproduktes mit ziemlicher Sicherheit schliessen kann. Es ist nun bisher nur in wenigen Fällen gelungen, die einzelnen Fettsäuren, oder auch nur die einzelnen Gruppen derselben aus den Mischungen, wie sie die Natur uns bietet, quantitativ zu isoliren, wohl aber verfügen wir über eine Reihe von Methoden, die uns ein recht genaues Maass dafür bieten, wieviel von den einzelnen Fettsäure-Gruppen in den vorliegenden Fetten vorhanden ist, ohne doch eine Trennung dieser Gruppen vornehmen zu müssen. Wir bezeichnen diese Methoden als die quantitativen Reaktionen. Durch ihre Ausbildung ist die Fettanalyse für viele Zweige der organisch-technischen Analyse vorbildlich geworden; ihre Anwendung umfasst darum den wichtigsten Theil der Fettanalyse.

Die in den Fetten vorhandenen Fettsäuren zerfallen in wasserlösliche und unlösliche, in gesättigte und ungesättigte. Die wasserlöslichen Säuren, die gleichzeitig mit ungespanntem Dampf flüchtig sind, kommen in den Fetten zumeist in untergeordneter Menge vor; sie bestehen aus den niederen Gliedern der gesättigten (Essigsäure-) Reihe. Die unlöslichen, nichtflüchtigen Säuren, die stets in überwiegender Menge vorhanden sind, enthalten gesättigte und ungesättigte Verbindungen. Ueber ihre mittlere Molekulargrösse giebt die Menge Alkali Aufschluss, die sie zur Absättigung gebrauchen, ebenso wie auch für ihre Glyceride die zur

Verseifung, d. h. zum völligen Zerfall in Glycerin und fettsaure Alkalien, nöthige Quantität an Alkali ein Maass für deren mittlere Molekulargrösse ergiebt. Die ungesättigten Säuren umfassen solche der Oelsäurereihe ($C_n H_{2n-2} O_2$), der Linolsäure- ($C_n H_{2n-4} O_2$) und der Linolensäurereihe ($C_n H_{2n-6} O_2$)[1]). Da alle diese Säuren mit den Halogenen sich zu gesättigten Verbindungen zu vereinigen im Stande sind, so haben wir in der aufzunehmenden Menge an Brom oder Chlorjod ein Maass für die relative Menge der Glieder dieser einzelnen Säurereihen. Endlich kommen unter den ungesättigten Säuren als besondere Gruppe die Oxysäuren vor. Die Quantität, in der diese verschiedenen Säuregruppen in einem Fett vorhanden sind, lässt sich nun durch folgende „quantitative Reaktionen" bestimmen:

1. Die Hehner'sche Zahl. Sie giebt die Ausbeute an wasserunlöslichen Fettsäuren an.
2. Die Säurezahl. Sie giebt ein Maass für die mittlere Molekulargrösse der unlöslichen, unter Umständen auch der gesammten Fettsäuren.
3. Die Verseifungszahl. Sie giebt ein Maass der mittleren Molekulargrösse der Glyceride.
4. Die Hübl'sche Jodzahl. Sie giebt Aufschluss über den Gehalt an ungesättigten Säuren.
5. Die Acetylzahl. Sie misst die Menge der vorhandenen Oxysäuren.
6. Die Reichert-Meissl'sche Zahl. Sie lässt den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren bestimmen.

Es erlauben diese quantitativen Reaktionen aber nicht nur ein einzelnes Fett als solches zu charakterisiren, sondern auch Mischungen zweier solcher Naturprodukte fast ausnahmslos, diejenigen dreier oder noch mehrerer häufig neben einander qualitativ und annähernd auch quantitativ zu erkennen.

1. Ermittlung der Hehner'schen Zahl.

Um die Menge der in einem Fett vorhandenen wasserunlöslichen Fettsäuren zu bestimmen, verseift man 3 — 5 g desselben mit alkoholischem Alkali, fällt mit Säure die Fettsäuren aus, filtrirt diese, wäscht sie mit Wasser aus, trocknet und wägt. Die in Procenten angegebene Ausbeute an unlöslichen Fettsäuren wird als H.'sche Zahl bezeichnet[2]).

[1]) In den Thranen hat neuerdings H. Bull (Chem. Ztg. 1899, 996 und 1043) noch wasserstoffärmere Säuren nachgewiesen.

[2]) Bei allen quantitativen Reaktionen gebe man die Konstanten in ganzen und zehntel Einheiten an. Die zweite Decimale ist stets werthlos, da schon die erste ins Gebiet der Versuchsfehler fällt.

Im Einzelnen verfährt man zweckmässig, wie folgt:

Man wägt ein kleines mit einem Glasstab ausgerüstetes und mit einer grösseren Menge des trocknen, reinen Fettes versehenes Gläschen, giesst daraus mit Hülfe des Glasstabes 3—5 g Fett in eine mittelgrosse Porzellanschale und bestimmt durch Zurückwägen des Wägegläschens das genaue Gewicht der abgegossenen Substanzmenge. Alsdann übergiesst man die abgewogene Menge mit 50 ccm alkoholischer $^1/_2$ N.-Kalilauge, rührt tüchtig um und erwärmt die mit einem Uhrglas bedeckte Schale 15 Minuten auf dem kochenden Wasserbad. Die Verseifung ist alsdann zumeist vollendet und ein Tropfen hinzugesetztes Wasser ruft keine Trübung mehr hervor. Ist dies aber doch noch der Fall, so erhitzt man weiter, bis die Erscheinung nicht mehr eintritt. Alsdann nimmt man das Uhrglas ab, lässt den grössten Theil des Alkohols verdampfen und verdünnt die so bis zum Syrup eingeengte Flüssigkeit mit 100 — 150 ccm Wasser, fügt verdünnte Salz- oder Schwefelsäure hinzu und erwärmt, bis sich die Flüssigkeit geklärt und die Fettsäuren als klares Oel an der Oberfläche gesammelt haben. Alsdann filtrirt man durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter aus dichtem Papier (ca. 7 cm Durchmesser), mit der Vorsicht, dass man das letztere halb mit warmem Wasser füllt, alsdann sofort aufgiesst und das Filter nicht vor Beendigung der Operation leer laufen lässt. Man wäscht hierauf mit siedendem Wasser die Schale und das Filter aus. Reagirt das Filtrat nicht mehr sauer und ist das letzte Waschwasser abgelaufen, so setzt man den Trichter mit Inhalt in kaltes Wasser, wo die Fettsäuren zumeist erstarren, so dass noch vorhandene Wassertropfen abgegossen werden können. Alsdann wirft man das Filter mit seinem Inhalt in ein kleines gewogenes Becherglas und trocknet bei 100°. Nach 2 Stunden wird gewogen, eine halbe Stunde später ein zweites Mal. Die Differenz beträgt dann meist nur 1 — 2 mg, bei grösserer Abnahme muss das Trocknen fortgesetzt werden. Völlige Konstanz ist nicht zu erreichen, da die ungesättigten Säuren einerseits etwas flüchtig sind, andererseits sich auch oxydiren und dadurch an Gewicht zunehmen. — Sicherer, wenn auch zeitraubender ist es stets, die Fettsäuren bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuumexsikkator zur Konstanz zu trocknen. Aus den bereits genannten Gründen giebt die Hehner'sche Zahl nicht immer ganz zuverlässige Zahlen. Einige zweckmässige Modifikationen der Arbeitsweise in Specialfällen siehe unter „Seifen".

2. Bestimmung der Säurezahl.

Die Säurezahl giebt an, wieviel Milligramme Kalihydrat (KHO) zur Absättigung der in 1 g Substanz enthaltenen freien Säuren erforderlich sind. Bestimmt man die Säurezahl der wasserunlöslichen, freien

einbasischen Fettsäuren, wie man sie nach S. 90 gewinnt, so lässt sich aus dieser Zahl das mittlere Molekulargewicht derselben berechnen und zwar nach der Gleichung

$$x = \frac{56 \cdot 1000}{a}$$ [1]),

worin a die gefundene Säurezahl, x das mittlere gesuchte Molekulargewicht bezeichnet.

Zur Bestimmung der Säurezahl gebraucht man eine sehr sorgfältig gestellte wässrige ca. $^1/_2$ N.-Alkalilauge, wobei es unbeschadet der Berechnung auf KHO gleichgültig ist, ob Natron- oder Kalilauge verwendet wird. Die Ausführung gestaltet sich wie folgt:

a) Für Fettsäuren. Man löst 2—3 g Substanz in etwa 50 ccm Alkohol auf, fügt einen Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzu und titrirt mit der in einer Bürette befindlichen Alkalilauge bis zum scharfen Auftreten der Rothfärbung. Aus den verbrauchten ccm Lauge berechnet man, wieviel ccm $^1/_2$ N.-KHO auf 1 g Fettsäure verbraucht werden, und multiplicirt die so gefundene Zahl mit 28.

b) Für Oele mit geringerem Gehalt an freien Säuren. Man löst 5—10 g Substanz — je nach der Menge der vorhandenen freien Säure — in 25—50 ccm Aether oder Petroläther, fügt etwa die Hälfte davon an Alkohol hinzu und titrirt wie oben. Manche ziehen bei geringen Säurezahlen die Verwendung schwächerer Lauge, $^1/_4$ N. oder $^1/_5$ N., vor.

Beispiel: 2,478 g Oelsäure titrirt mit 17,45 ccm Lauge.

10 ccm der verwendeten Lauge = 10,09 $^1/_2$ N.-Säure.

Mithin sind auf 1 g Oelsäure verbraucht: $\frac{17{,}45 \times 10{,}09}{2{,}478 \times 10} = 7{,}105$ ccm $^1/_2$ N.-Alkali.

Also Säurezahl: $7{,}104 \times 28 = 198{,}9$.

Mittleres Molekulargewicht: $\frac{56\,000}{198{,}9} = 281{,}5$, berechnet für $C_{18}H_{34}O_2$: 282.

Der zur Säurezahl-Bestimmung verwendete Alkohol muss vollkommen neutral sein. Steht solcher nicht von vornherein zur Verfügung, so neutralisirt man eine grössere Menge mit dünner alkoholischer Alkalilauge unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator.

Es empfiehlt sich, den Säuregehalt eines Fettes stets als Säurezahl anzugeben, doch werden leider von einigen Seiten noch immer andere Angaben vorgezogen, und zwar die des „Säuregrades", der angiebt, wieviel ccm N.-Lauge zur Neutralisation von 100 g Fett ver-

[1]) Als Molekulargewicht für KHO ist der „abgekürzte" Werth 56 für technische Zwecke stets genau genug.

wandt werden, oder der Berechnung auf Oelsäure oder gar Schwefelsäureanhydrid in Procenten. Diese Konstanten verhalten sich zu einander wie folgt:

Säurezahl	In Procenten Oelsäure	SO_3	Säuregrad
1	0,5036	0,0714	1,7857
1,9857	1	0,142	3,5458
14	7,042	1	25
0,56	0,2817	0,04	1

3. Bestimmung der Verseifungszahl.

Die Verseifungszahl giebt an, wieviel Milligramme Kalihydrat zur vollständigen Verseifung von 1 g Fett verbraucht werden. Die Verseifung wird mit alkoholischer Alkalilauge vorgenommen. Diese führt die Triglyceride unter Abspaltung von Glycerin zuerst in die Aethylester über, die dann weiter in Alkohol und die Alkalisalze der Fettsäuren zerfallen. Die vollständige Spaltung findet rasch in der Wärme, langsam, aber vollkommen glatt und vollständig, in der Kälte statt, sobald sie nur in einem homogenen Flüssigkeitsgemisch vor sich gehen kann.

Ebenso wie sich aus der Säurezahl das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren berechnen lässt, so ergiebt die Verseifungszahl dasjenige der Glyceride nach der Gleichung

$$x = \frac{560\,000}{b},$$

worin b die gefundene Verseifungszahl, x ein Drittel des mittleren Molekulargewichts der Triglyceride bezeichnet.

Die Bestimmung der Verseifungszahl kann auf warmem und kaltem Wege erfolgen.

a) Warme Verseifung (nach Köttstorfer). In einem Kolben aus gutem Glas werden 2—2,5 g Oel abgewogen, mit 25 ccm alkoholischer annähernd $^1/_2$ N.-Alkalilauge übergossen und am Rückflusskühler oder Dephlegmatorrohr $^1/_2$—1 Stunde zum lebhaften Sieden erhitzt. Alsdann wird der Alkaliüberschuss mit $^1/_2$ N.-Salzsäure zurücktitrirt unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator. In einer zweiten Menge von 25 ccm der Alkalilauge wird mit derselben Salzsäure der Titer bestimmt; ein Erwärmen dieser Lauge ist überflüssig.

Beispiel: 2,2587 g Tripalmitin mit 25 ccm Lauge verseift. Zurücktitrirt: 7,87 ccm Salzsäure.

25 ccm Lauge = 24,58 ccm Salzsäure.
10 ccm Salzsäure = 10,05 ccm $^1/_2$ N.-KOH.

Es wurden also zur Verseifung verbraucht:

$$24{,}58 - 7{,}87 = 16{,}71 \text{ ccm Salzsäure} = \frac{16{,}71 \times 10{,}05}{10} = 16{,}794 \text{ } ^1/_2 \text{ N.-KOH,}$$

Das macht auf 1 g Tripalmitin:

$$\frac{16{,}794}{2{,}2587} \text{ ccm } ^1/_2 \text{ N.-KOH} = \frac{16{,}794}{2{,}2587} \times 28 \text{ mg KOH} = 208{,}2 \text{ mg KOH}$$

208,2 also ist die Verseifungszahl, woraus sich das Molekulargewicht ergiebt zu:

$$\frac{3 \times 56\,000}{208{,}2} = 806{,}9$$

berechnet für $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3$: 806,1.

*b) **Kalte Verseifung*** (nach Henriques[1])). 3 — 4 g Substanz werden in einem Kolben in 25 ccm Petroläther gelöst und in der Kälte mit 25 ccm alkoholischer N-Alkalilauge (die annähernd wasserfrei sein muss) übergossen. In den seltenen Fällen, in denen die Substanz sich nicht leicht in Petroläther löst, wird statt dessen Aethyläther oder Alkohol angewendet. Die nach dem Umschwenken klare und homogene Flüssigkeit bleibt 12 Stunden (über Nacht)[2]) verschlossen stehen und wird alsdann mit $^1/_2$ N.-Salzsäure zurücktitrirt. Titerstellung und Berechnung wie oben, unter Berücksichtigung, dass die verwendete Lauge etwa doppelt so stark ist.

Reagentien und Apparate. Die verwendete alkoholische $^1/_2$ N.- resp. N.-Alkalilauge kann sowohl aus Kali- wie aus Natronhydrat bereitet werden, unbeschadet der stets gleichbleibenden Berechnung auf KHO. Kalihydrat, das zumeist verwendet wird, hat den Vorzug, bei der Verseifung leichter lösliche Salze zu geben, was das Zurücktitriren erleichtert. Dagegen ist das kohlensaure Kali, das sich dem käuflichen Aetzkali nie ganz entziehen lässt und das sich auch bei längerer Berührung der alkoholischen Lauge mit der Luft neu bildet, in Alkohol nicht völlig unlöslich, wie es das kohlensaure Natron ist. Zur Bereitung der Lauge löst man das in blanken (mit Alkohol abgeschlemmten) Stangen abgewogene Aetzkali resp. -Natron in 96%-igem Alkohol auf und filtrirt von den ungelöst bleibenden Salzen durch ein Faltenfilter ab. Nur so dargestellte, wenig Wasser enthaltende Lauge ist für die kalte Verseifung verwendbar, und auch für die warme Verseifung empfiehlt es sich, grössere Wasserzusätze zu vermeiden. Die Verseifungslauge wird in einer Vorrathsflasche aufbewahrt, die mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen ist. In diesem ist eine 25 ccm-Vollpipette befestigt, die zur Entnahme der Lauge ein für allemal dient. Die Pipette endigt zweckmässig in eine Kapillare, wodurch bei freiem Ablaufen eine

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, 721; 1896, 221, 423; 1897, 366.

[2]) Bei schwerer verseifbaren Körpern, wie Thran und Wollfett, wird 24 stündiges Stehen vorgeschlagen.

ganz gleichmässige Entleerung gewährleistet ist. Dagegen kommt es auf ganz genaue Kalibrirung derselben nicht an, da es genügt, wenn genau dasselbe Volumen zur Verseifung wie zur Titerstellung abgemessen wird. Beim Aufbewahren wird die obere Oeffnung der Pipette derart verschlossen, dass ein Stückchen Kautschukschlauch aufgesetzt wird, dessen freies Ende durch ein Glasstäbchen geschlossen ist. Die Verseifung wird in einem Erlenmeyer- oder Stehkölbchen von 250 — 400 ccm aus gutem, durch Alkali nicht angreifbarem Glas ausgeführt. Bevorzugt werden die allerdings ziemlich theuren, widerstandsfähigen Gefässe von Schott und Gen. in Jena, doch genügen auch die übrigen besseren Sorten, wie sie sich augenblicklich im Handel befinden, wenn man nur Sorge trägt, dass öfter verwendete, angegriffen aussehende Exemplare vom weiteren Gebrauch ausgeschlossen werden. Ueber die zum Zurücktitriren benutzte genaue in Zehntel-ccm getheilte Bürette, sowie über eventuelle besondere Ablesevorrichtungen s. Band I, 46 ff.

Besondere Sorgfalt wende man der Bürettenspitze zu. Die Oeffnung derselben sei so bemessen, dass die Tropfengrösse nicht mehr wie 0,02—0,025 ccm beträgt.

3a) Bestimmung der Aetherzahl.

Als Aetherzahl bezeichnet man die Differenz zwischen Verseifungs- und Säurezahl, bei den Glyceriden mithin diejenige Alkalimenge, welche lediglich zum Verseifen der Glycerinester erforderlich ist. Hat man die Säure- und Verseifungszahl eines Fettes bestimmt, so lässt sich daraus die Aetherzahl ohne weiteres berechnen. Bestimmt man dagegen in einer Probe die Säurezahl und verseift dann, was sich in vielen Fällen empfiehlt, die so erhaltene neutrale Masse nach einer der eben beschriebenen Methoden, so findet man direkt die Aetherzahl, und es ergiebt somit die Summe dieser und der Säurezahl die Verseifungszahl.

4. Bestimmung der Hübl'schen Jodzahl[1]).

Die Jodzahl giebt an, wieviel Halogen 100 g Fett zu absorbiren vermögen, ausgedrückt in Grammen Jod.

Während die Fette und Fettsäuren freies Jod nicht oder nur in geringen Mengen aufzunehmen im Stande sind, absorbiren sie Chlorjod in Quantitäten, die ungefähr dem Vorhandensein von Doppelbindungen in ihnen entsprechen. Ob dies in scharfer Weise der Fall ist, ob also die Jodzahl eine rationelle ist, oder ob sie etwas grösser oder kleiner

[1]) Hübl, Dingler's Polyt. Journ. 253, 281.

ausfällt, als es bei einer glatten Addition an die Doppelverbindungen geschehen müsste, das ist noch nicht in allen Fällen mit Sicherheit erkannt. Sicher dagegen ist, dass die Jodzahl bei richtiger Ausführung als eine der zuverlässigsten Konstanten der Fettanalyse anzusehen ist.

Zur Bestimmung der Jodzahl benutzt man meistens nicht Chlorjod selbst, sondern eine alkoholische, ungefähr $^1/_5$ N.-Lösung von Jod und Quecksilberchlorid; in derselben bildet sich Chlorid durch Wechselumsetzung neben Quecksiberjodid nach der Gleichgewichtsgleichung

$$4\,J + Hg\,Cl_2 \rightleftarrows Hg\,J_2 + 2\,J\,Cl.$$

Man lässt diese Lösung im Ueberschuss auf die in Chloroform gelösten Fette wirken, setzt nach vollendeter Einwirkung Jodkalium hinzu und titrirt das überschüssige Jod zurück. Ebenso wird der Titer bestimmt.

Im Einzelnen verfährt man, wie folgt:

Man wiegt ein kleines, mit Glasstab versehenes und mehrere Gramm Fett enthaltendes Bechergläschen, giebt aus demselben die nöthige Menge Substanz in eine mit gut schliessendem Stopfen versehene Glasflasche von 250—400 ccm Inhalt und wiegt das Bechergläschen zurück. Von festen Fetten verwendet man 0,5—1 g, von flüssigen, nicht oder schwach trocknenden Oelen 0,25—0,35 g, von stark trocknenden 0,12—0,2 g. Man löst diese Substanzmenge in 15 ccm Chloroform[1]) und lässt 25 ccm der Jodlösung hinzufliessen. Alsdann schwenkt man um, verschliesst die homogene Lösung in den Flaschen und bewahrt sie vor Licht geschützt längere Zeit auf. Ein jeder Versuch wird zweimal neben einander ausgeführt und gleichzeitig ein „blinder Versuch" angesetzt, für den dieselbe Menge Chloroform und Jodlösung zur Anwendung kommt, aber kein Fett hinzugegeben wird. Derselbe dient zur Titerstellung. Falls beim Stehen die Lösung eines Versuchs auffällig viel heller wird als der blinde Versuch, ist zu wenig Jod vorhanden; man fügt alsdann weitere 25 ccm Jodlösung hinzu. Das zugesetzte Jod muss mindestens 160 % von dem wirklich absorbirten betragen. Für die festen Fette und nicht trocknenden Oele genügt bei hinreichendem Jodüberschuss eine Einwirkungszeit von 4—6 Stunden, doch schadet ein längeres Stehenlassen nichts; für die stark trocknenden Oele ist 20—24-stündiges Stehen nöthig, das sich deshalb für Fette unbekannten Charakters stets empfiehlt.

Nach Verlauf dieser Zeit fügt man zu jedem Versuch 20 ccm einer 10%-igen Jodkaliumlösung und 100—150 ccm Wasser. Scheidet sich

---

[1]) Sollte während des Versuchs feste Substanz sich am Boden des Gefässes abscheiden, so ist zu wenig Chloroform vorhanden und es muss mehr davon zugegeben werden.

hierbei ein rother undurchsichtiger Niederschlag von Jodquecksilber aus, so muss etwas mehr Jodkaliumlösung zugesetzt werden. Alsdann titrirt man unter häufigem und kräftigem Schütteln[1]) mit genau gestellter ca. $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung zurück, indem man zweckmässig als Indikator gegen Schluss (sobald die Jodfarbe nur schwach noch zu sehen ist) etwas Stärkelösung zugiebt. Vor Zugabe der letzten Tropfen der Titerflüssigkeit muss alles Jod aus der Chloroformlösung ausgeschüttelt sein und diese völlig farblos aussehen, falls nicht etwa das Oel selbst das Chloroform färbt. Die ebenso ausgeführte Titration des „blinden Versuchs" ergiebt den Titer der Jodlösung.

Beispiel. 0,2673 g Ricinusöl mit 25 ccm Jodlösung angesetzt. Zurücktitrirt: 27,66 ccm Natriumthiosulfat

25 ccm Jodlösung = 45,35 ccm Natriumthiosulfat

10 ccm Natriumthiosulfat = 10,08 $^1/_{10}$ N.-Bichromat.

Es wurden also verbraucht:

$$45{,}35 - 27{,}66 = 17{,}69 = \frac{17{,}69 \times 10{,}08}{10} = 17{,}831\ ^1/_{10}\text{ N.-Jodlösung}$$

Das macht auf 1 g Ricinusöl: $\frac{17{,}831 \times 100}{0{,}2673} = 66{,}71$ ccm $^1/_{10}$ N.-Jod und auf 100 g Ricinusöl $= \frac{66{,}71 \times 100 \times 12{,}7}{1000} = 84{,}7$ g Jod.

Also Jodzahl: 84,7.

Reagentien. Die Jodlösung wird nach Hübl wie folgt bereitet: 25 g Jod einerseits, 30 g Quecksilberchlorid andrerseits werden mit 96 %-igem reinen Alkohol zu je 500 ccm gelöst und die klaren Lösungen vereinigt. Da der Titer sich in den ersten Stunden sehr rasch ändert — konstant ist er auch später nicht —, so darf die Flüssigkeit erst nach 24 Stunden in Gebrauch genommen werden. — Jodlösung, die schwächer als etwa $^1/_8$ N. geworden ist, darf nicht mehr verbraucht werden. — Eine weit beständigere Jodlösung erhält man nach Waller[2]), wenn man dem Quecksilberchlorid vor dem Auffüllen des Alkohols 25 ccm koncentrirte Salzsäure hinzufügt. Die mit dieser empfehlenswerthen Jodlösung erhaltenen Jodzahlen weichen bei genügend langer Einwirkung von denjenigen mit Hübl's Lösung kaum ab. Die Herstellung der

[1]) Wer gewohnt ist, mit ruhiger Hand kräftig umzuschwenken, ohne dabei die Flüssigkeit zu verschleudern, kann die Jodzahlen am bequemsten in einem gewöhnlichen 400 ccm-Erlenmeyerkolben bestimmen, der mit gut schliessendem Korkstopfen versehen ist. Beim Titriren selbst wird der letztere gar nicht aufgesetzt und die Flüssigkeit von links nach rechts, nicht von oben nach unten geschwenkt. — Meist wird die Benutzung einer mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Flasche etwa gleicher Grösse vorgeschlagen.

[2]) Chem.-Ztg. 1895, 1786.

$^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung (sie enthält ca. 24 g des Salzes im l), sowie deren Titerstellung nach Volhard mit Kaliumbichromat oder auf anderen Wegen (vgl. Bd. I, S. 110) darf als bekannt angesehen werden, ebenso die Herstellung der als Indikator dienenden Stärkelösung[1]).

J. J. A. Wijs[2]) hat neuerdings infolge von Arbeiten, die für die Theorie der Hübl'schen Jodzahl von grösster Bedeutung sind (Zeitschr. anal. Chem. 1898, 277; Zeitschr. angew. Chem. 1898, 291) zur Bestimmung der Jodzahl eine Lösung von Jodmonochlorid (hergestellt aus 1 Mol. Jodtrichlorid und 2 Mol. Jod) in 99%-igem Eisessig vorgeschlagen, unter gleichzeitigem Ersatz des Chloroforms durch Tetrachlorkohlenstoff. Diese Lösung soll einen fast absolut konstanten Titer haben und bereits nach sehr kurzer Zeit — in 15 Minuten bei nichttrockenden, 1 Stunde bei trocknenden Oelen — völlige und glatte Chlorjodaddition gewährleisten. Falls sich diese Angaben in allen Fällen bewahrheiten — zur Zeit liegen nur vereinzelte Kontrollversuche von anderer Seite vor — so dürfte die Wijs'sche Lösung vor der Hübl'schen den Vorzug verdienen. — Verf. dieses arbeitet stets mit der sehr titerbeständigen Waller'schen Lösung, die er als bequem und sicher nur empfehlen kann.

5. Bestimmung der Acetylzahl.

Die Acetylzahl giebt an, wieviel Essigsäure in Form von Acetylgruppen in 1 g acetylirter Fettsäuren gebunden ist, ausgedrückt in so viel Milligrammen KHO, als zur Absättigung dieser Essigsäure nöthig ist. Obgleich somit die Acetylzahl theoretisch ein vollkommen rationelles Maass für die vorhandenen Oxygruppen ergeben sollte, sind doch die Resultate, die man nach den bisher bekannt gegebenen Methoden erhält, selbst für dasselbe Oel recht schwankende, so dass Bestimmungen dieser Art stets mit Vorsicht aufzunehmen sind. Man führt dieselben nach einer der folgenden Methoden aus.

a) Nach Benedikt und Ulzer[3]). 10—20 g der nach S. 59 dargestellten, wasserunlöslichen Fettsäuren (ein Trocknen derselben bei höherer Temperatur ist zu vermeiden!) werden mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid 2 Stunden in einem Kölbchen mit Rückflussrohr gekocht, die Mischung in eine Porzellanschale von 1 l Inhalt entleert, mit 500—600 ccm heissem Wasser übergossen und unter öfterem

[1]) Als sehr bequem empfiehlt sich die Verwendung der jetzt im Handel befindlichen „löslichen Stärke". Ihre klare wässrige Lösung giebt eine intensive, rein blaue Jodreaktion.

[2]) Ber. chem. Ges. 1898, 750; Chem. Revue 1899, 5.

[3]) Monatsh. f. Chem. VIII, 40.

Umrühren gekocht. Ein Stossen der Flüssigkeit tritt unter diesen Verhältnissen nicht ein. Nach einiger Zeit hebert man das Wasser ab und kocht noch dreimal mit der gleichen Wassermenge aus; dann ist, wie man sich durch eine Prüfung mit Lackmuspapier überzeugen kann, alle Essigsäure entfernt. Endlich filtrirt man die acetylirten Säuren im Luftbade durch ein trocknes Filter und nimmt nun die Bestimmung der Acetylsäurezahl und der Acetylzahl vor. Man wiegt hierzu 3—4 g der acetylirten Fettsäuren ab, löst in Alkohol und bestimmt deren Säurezahl (Acetylsäurezahl) mit wässriger $^1/_2$ N.-Natronlauge, giebt alsdann einen Ueberschuss derselben Lauge hinzu, kocht (verseift) am Rückflusskühler und titrirt mit $^1/_2$ N.-Salzsäure zurück. Die in diesem zweiten Stadium zum Abspalten der Essigsäure verbrauchte Menge Alkali ergiebt, auf mg K H O berechnet, die Acetylzahl.

Beispiel: 3,379 g acetylirte Ricinusfettsäure gebrauchen zur Absättigung 17,2 ccm $^1/_2$ N.-Natronlauge.

Demnach ist die Acetylsäurezahl: $\frac{17{,}2}{3{,}379} \times 28 = 142{,}6$.

Zur neutralisirten Flüssigkeit zugesetzt: 32,8 ccm $^1/_2$ N.-Lauge, zurücktitrirt 14,3 ccm $^1/_2$ N.-H Cl.

Somit zur Abspaltung der Essigsäure verbraucht:

$$32{,}8 - 14{,}3 = 18{,}5 \text{ ccm } ^1/_2 \text{ N.-Lauge} = \frac{18{,}5}{3{,}379} \times 28 = 153{,}3 \text{ (Acetylzahl)}.$$

Da beim Acetyliren von Fettsäuren Anhydridbildungen und dergl. eintreten (je mehr Anhydrid gebildet ist, desto niedriger wird begreiflicher Weise die Acetylsäure-, desto höher die Acetylzahl), und zwar bei verschiedenen Versuchen mit demselben Fette in sehr verschiedenem Maasse, so thut man gut, die abgespaltene Essigsäure nicht durch den Verbrauch an Alkali in der verseiften Lauge indirekt zu bestimmen, sondern direkt zu isoliren und dann zu titriren. Zu diesem Zwecke bedient man sich der Modifikation.

b) Nach Lewkowitsch[1]). Die acetylirten Fettsäuren werden hergestellt wie oben. 3—4 g derselben werden alsdann mit 25 ccm alkoholischer N.-Alkalilauge verseift, die Seife mit dünner Schwefelsäure neutralisirt und hierauf mit 3—5 Tropfen $^1/_2$ N.-Alkali alkalisch gemacht. Jetzt destillirt man den Alkohol ab, säuert dann in der Kälte mit Schwefelsäure an, treibt die flüchtige Essigsäure, wie beim Reichert-Meissl'schen Verfahren, mit Wasserdampf ab und titrirt sie im Destillat.

Auch die so erhaltenen Zahlen zeigen keine grosse, wenn auch weit bessere Uebereinstimmung, als diejenigen nach der ersten Methode, was sich dadurch erklärt, dass hier bei eintretender Anhydridbildung

[1]) Journ. Soc. chem. ind. 1890, 985.

zwar die zur Absättigung der Essigsäure verwendete Alkalimenge sich nicht ändert, wohl aber das relative Gewicht der acetylirten Fettsäuren.

Zwei neuere Methoden von Lewkowitsch[1]) haben dem Schreiber dieses befriedigende Resultate bisher nicht gegeben.

6. Bestimmung der flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren (Reichert-Meissl'sche Zahl[2])).

Die Reichert-Meissl'sche Zahl giebt an, wieviel Kubikcentimeter $^1/_{10}$ N.-Alkalilauge zum Neutralisiren derjenigen Menge von mit Wasserdampf flüchtigen und in Wasser löslichen Fettsäuren verbraucht werden, welche man beim Verseifen von 5 g Fett erhält. Man verfährt wie folgt:

5 g Fett werden mit einem Ueberschuss an alkoholischer Alkalilauge verseift, der Alkohol aus dem Wasserbade verjagt, der hinterbleibende dicke Seifenleim mit 100 ccm Wasser gelöst, nach dem Erkalten mit 40 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) versetzt und nach Zugabe einiger erbsengrosser Bimstein- oder Thonstücke durch ein mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung stehendes Schwanenhalsrohr destillirt. Man destillirt genau 110 ccm in einen bei 100 und 110 ccm mit Marken versehenen Messkolben ab, filtrirt das Destillat durch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen Kolben und titrirt von der filtrirten Lösung 100 ccm nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit genau gestelltem ca. $^1/_{10}$ N.-Alkali. Die gefundene Anzahl ccm wird auf $^1/_{10}$ N. umgerechnet und mit 1,1 multiplicirt. Sie ergiebt so die auf 5 g Substanz bezogene Reichert-Meissl'sche Zahl.

Beispiel: 5 g Butter behandelt wie oben.

100 ccm ($= {}^{10}/_{11}$) des Destillats titrirt mit 25,78 ccm Natronlauge; 100 ccm Natronlauge = 102,24 ccm $^1/_{10}$ N.-Na H O.

$$\text{Also verbraucht } \frac{25{,}78 \times 102{,}24}{100} \times 11 = 29{,}0 \text{ (R. M.'sche Zahl).}$$

Einfache Methoden zur gleichzeitigen Bestimmung der Verseifungs- und Reichert-Meisslschen Zahl stammen von H. Bremer (Forschungsber. über Lebensmittel etc. 1895, 431) und von Henriques (Chem. Revue 1897, 169), der auch die Hehner-Zahl in derselben Probe bestimmt[3]).

[1]) Journ. Soc. chem. ind. 1897, 503.

[2]) E. Reichert, Zeitschr. anal. Chem. 1879, 69; E. Meissl, Dingler's polyt. Journ. 1879 Bd. 233, 229.

[3]) Weniger einfach, aber empfehlenswerth ist die Methode von A. v. Asbóth (Chem. Ztg. 1897, 312).

B. Physikalische Methoden.

1. Bestimmung des specifischen Gewichts.

Das specifische Gewicht der flüssigen Fette wird ebenso bestimmt, wie dasjenige anderer Flüssigkeiten auch, also mit dem Aräometer, Pyknometer, der Westphal'schen oder der hydrostatischen Wage. Wo hinreichend Substanz zur Verfügung steht, empfiehlt sich als genügend genau und rasch ausführbar das Abwiegen von 100 oder 250 ccm Substanz im Messkolben. Als Normaltemperatur gilt meist 15° C. Hat man die Ablesung bei einer anderen Temperatur vorgenommen, so findet man die der Normaltemperatur entsprechende Dichte nach Allen[1]) für alle Oele (ausser Walfischthran) durch Anbringung einer Korrektur von ± 0,00064 für je 1° C. Die spec. Gewichte werden ferner zweckmässig auf Wasser von 4° (Wassereinheit) bezogen. Bei den festen Fetten bedient man sich zumeist der sog. Alkohol-Schwimmmethode. Für dieselbe werden Mischungen von Alkohol und Wasser von verschiedenem specifischen Gewicht, etwa 0,880—0,900—0,910 u. s. w., je 0,01 stärker, bis zu 0,980 hinauf vorräthig gehalten. Durch vorsichtiges Eintropfenlassen der bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzenen Fette in einige dieser Mischungen bestimmt man zunächst, zwischen welchen Zahlenwerthen das gesuchte Gewicht liegt. Alsdann thut man die nächstschwere Mischung in ein Becherglas und verändert durch Zusatz von sehr verdünntem Alkohol unter Umrühren ihr specifisches Gewicht so lange, bis ein Tropfen des Fettes in der Mischung schwebt, also weder untersinkt, noch an die Oberfläche steigt. Schliesslich bestimmt man das specifische Gewicht des so modificirten Alkohols, das gleich demjenigen des Fettes ist. Das Verfahren ist übrigens nicht besonders genau. Fehlerquelle: die nicht vollkommene Unlöslichkeit der Fette in Alkohol.

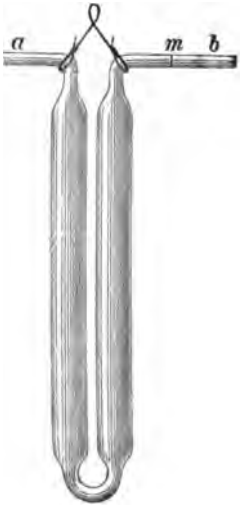
E. Dieterich[2]) bestimmt das spec. Gewicht, beispielsweise von Wachs, mit der hierfür eingerichteten Mohr-Westphal'schen Wage. Er stellt durch Eingiessen des geschmolzenen Wachses in ein glattes Filter, das in einem kleinen Glastrichter sitzt, einen Wachskegel her, der mindestens 24 Stunden bei 15 — 17° liegen muss, um vollkommen sich zu kontrahiren. Man lässt nun das Wägeschälchen derart ausserhalb des in einem Becherglas befindlichen Wassers von 15° C. hängen, dass nur der unterhalb des Schälchens befindliche Bügel eintaucht, bringt den Wachskegel auf das Schälchen und stellt durch den Reiter das Gleichgewicht her. Ersetzt man dann den Wachskegel durch Ge-

[1]) Commercial Organic Analysis, London 1886.
[2]) Helfenberg. Ann., 1. Decenn. S. 225.

wichte, so erhält man das Gewicht desselben in der Luft (= p). Hierauf klemmt man den Kegel in den im Wasser befindlichen Bügel und bestimmt den Auftrieb v. Das specifische Gewicht ist dann $= \frac{v}{p}$.

Zweckmässiger nimmt man die Dichtebestimmung beim Siedepunkt des Wassers vor. Bei genaueren Messungen muss alsdann auch der Barometerstand berücksichtigt werden; für eine Abweichung von je 2 mm vom Normalstand korrigirt man das abgelesene specifische Gewicht um 0,0001 (Adolf Mayer). Ferner muss stets bemerkt werden, ob die Dichte des Wassers von derselben Temperatur oder von einer anderen Normaltemperatur als Einheit genommen wurde. Auch für diese Bestimmungen bei höherer Temperatur empfiehlt sich die Benutzung von Messkolben, die man in ein siedendes Wasserbad einsetzt und hier mit dem geschmolzenen Fett füllt. Man kann auch die Westphal'sche Wage benutzen, bei welcher man den Thermometersenkkörper durch einen Glaskörper ohne Thermometer ersetzt. Das Fett kommt in ein etwa 20 — 25 cm langes und 3 cm weites Reagensrohr, welches mittels eines Kautschukringes in den Deckel eines Wasserbades mit konstantem Niveau eingesetzt ist. In eine zweite Oeffnung ist mittels Kork ein oben und unten offenes Glasrohr eingesetzt, welches die Dämpfe aus der Nähe der Wage wegführt. Endlich empfiehlt sich als zweckmässig die Benutzung des Sprengel'schen Rohres[1]) (Fig. 40). Man wägt dasselbe und füllt es, indem man das Ansatzrohr *b* in das geschmolzene Fett taucht und mittels eines an *a* angesetzten Kautschukschlauchs das Fett einsaugt. Das Rohr wird dann in einen theilweise mit Wasser gefüllten kurzhalsigen Kolben von ca. 600 ccm Inhalt eingehängt, dessen Rand zwei schnabelförmige Einbiegungen zur Aufnahme der Röhrchen *a* und *b* enthält. Man bedeckt den Kolben mit einem Uhrglase und bringt das Wasser in lebhaftes Kochen. Wenn sich das Fett nicht mehr ausdehnt und somit das Abtropfen aus *a* aufgehört hat, so tupft man den Ueberschuss bei *a* so lange mit Fliesspapier ab, bis das Fett in *b* genau bis zur Marke steht, lässt erkalten, reinigt das Rohr von aussen und wägt. Dann wiederholt man den Versuch mit Wasser oder wägt das mit Wasser gefüllte Rohr bei 15° C. In letzterem Falle muss man bei genaueren Bestimmungen noch die Ausdehnung des Glases berücksichtigen.

Fig. 40.



[1]) Sprengel, Pogg. Ann. 150, 459.

2. Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes.

Die festen Fette und Fettsäuren haben zumeist keinen scharfen Schmelzpunkt, da sie aus Gemischen verschiedener Triglyceride resp. Säuren bestehen. Demgemäss geben die verschiedenen Methoden der Schmelzpunkts- (richtiger Schmelztemperatur-)Bestimmung nicht genau die gleichen Resultate, je nachdem sie den Anfang des Erweichens oder den Punkt der vollständigen Verflüssigung angeben. Es sollte bei Schmelzpunktsangaben deshalb stets die benutzte Methode genannt werden. Am zweckmässigsten nimmt man die Bestimmung derart vor, dass man die geschmolzene Substanz in ein beiderseits offenes, dünnwandiges U-Röhrchen von $^1/_2$—1 mm Weite und ca. 2 cm Schenkelabstand einsaugt, so dass die Masse in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Alsdann lässt man das Röhrchen 2 Stunden auf Eis liegen oder verwahrt es 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Schmelzpunktsbestimmung stellt man es neben ein Thermometer in ein weites, mit etwas koncentrirter Schwefelsäure beschicktes Reagensglas, und zwar derart, dass das Fett in gleicher Höhe mit der Quecksilberkugel sich befindet. Das Reagensglas hängt in einem mit Schwefelsäure (oder Glycerin) gefüllten Kolben, den man mit einer kleinen Flamme allmählich erhitzt. Die Flüssigkeitsschicht in den beiden Gefässen steht etwa gleich hoch. Der Augenblick, in dem das Fettsäulchen vollkommen klar und durchsichtig wird, gilt als Schmelzpunkt. Falls die Schwefelsäure im äusseren oder inneren Gefäss dunkel wird, kann man sie durch Zugabe eines Salpeterkrystalls und Erwärmen aufhellen.

Sehr verbreitet ist auch folgende Methode: Man taucht die Kugel des Thermometers in die geschmolzene Substanz, so dass diese beim Herausnehmen einen dünnen Ueberzug bildet, lässt das Thermometer längere Zeit liegen und befestigt es dann mittels eines Korkes so in einem zweiten Reagensglas, dass die Kugel etwa 1 cm vom Boden absteht. Alsdann erwärmt man das Glas allmählich in einem mit Wasser gefüllten Becherglas und notirt die Temperatur, bei welcher ein am Thermometer sich unten ansammelnder Oeltropfen gerade abfällt.

Eine neuere, von M. Le Sueur und Arthur W. Crossley[1]) angegebene Methode empfiehlt sich besonders bei dunklen, schmierigen Substanzen.

Der Erstarrungspunkt, der bei den festen Fetten und Fettsäuren meist recht genau sich bestimmen lässt, wird wie folgt gefunden: Man bringt eine 2—3 cm hohe Schicht der geschmolzenen Substanz in ein dünnes Probirröhrchen, hängt in dasselbe ein Thermometer so ein, dass die Kugel vom Fett bedeckt ist, thut das Ganze in ein entsprechend

[1]) Journ. Soc. chem. ind. 1898, 988.

vorgewärmtes, mit Wasser gefülltes Becherglas und lässt allmählich erkalten. In dem Augenblick, wo das Erstarren beginnt, bleibt die Quecksilbersäule eine Zeit lang stehen und steigt sogar meist noch ein wenig. In letzterem Fall wird die höchste Temperatur, auf die das Thermometer wieder steigt, als Erstarrungspunkt bezeichnet. Dalican[1]) hängt das Thermometer nicht in die ruhig erstarrende Substanz ein, sondern rührt dieselbe mit dem Thermometer in genau bestimmter Weise um: erst 3 mal rechts, dann 3 mal links herum. Finkener hat zur Bestimmung des Erstarrungspunktes eine Methode ausgearbeitet und einen Apparat angegeben[2]), der in Deutschland für die zolltechnische Unterscheidung von Talg und Schmalzen einer- und den Kerzenstoffen andererseits vorgeschrieben ist. Die hier angegebene Arbeitsweise erfordert unverhältnissmässig viel Zeit, ohne genauere Resultate zu ergeben als irgend eine andere Methode. Siehe auch Bestimmung des Talgtiters unter „Kerzenmaterialien".

3. Bestimmung des Brechungsvermögens.

Seit die Benutzung des Zeiss'schen Refraktometers für die Butterprüfung obligatorisch geworden ist, und damit das ziemlich theure Instrument in der Laboratoriumspraxis sich eingebürgert hat, findet es auch für immer weitere Zwecke der Fettanalyse Verwendung. Es hat sich gezeigt, dass der Brechungsindex der Oele und Fette im Allgemeinen der Jodzahl proportional ist. Ueberall, wo es weniger auf eine vollkommen exakte, als auf die rasche Erkennung eines bestimmten Fettes und der entsprechenden Fettsäure ankommt, kann somit die Bestimmung des Brechungsexponenten sich als zweckdienlich erweisen. Ausserdem leistet die Methode für die Glycerinbestimmung beste Dienste. Die Beschreibung des Butterrefraktometers in der jetzt üblichen Form und des Arbeitens mit demselben sei daher nach den „officiellen Bestimmungen über die chemische Untersuchung von Butter, Margarine, Schmalz etc." ausführlich wiedergegeben.

„Die wesentlichen Theile des Butterrefraktometers sind zwei Glasprismen, die in den zwei Metallgehäusen *A* und *B* enthalten sind. Je eine Fläche der beiden Glasprismen liegt frei. Das Gehäuse *B* ist um die Achse *C* drehbar, so dass die beiden freien Glasflächen der Prismen auf einander gelegt und von einander entfernt werden können. Die beiden Metallgehäuse sind hohl; lässt man warmes Wasser hindurchfliessen, so werden die Glasprismen erwärmt. An das innere Gehäuse ist eine Metallhülse für

[1]) Jean, Chimie analytique des matières grasses, S. 332.
[2]) Chem.-Ztg. 1896, 132.

ein Thermometer M angesetzt, dessen Quecksilbergefäss bis in das Gehäuse reicht. K ist ein Fernrohr, in dem eine von 0 bis 100 eingetheilte Skala angebracht ist; J ist ein Quecksilberspiegel, mit Hülfe dessen die Prismen und die Skala beleuchtet werden.

Zur Erzeugung des für die Butterprüfung erforderlichen warmen Wassers kann die in Fig. 42 gezeichnete Heizvorrichtung dienen. Der einfache Heizkessel ist mit einem gewöhnlichen Thermometer T_1 und einem sogenannten Thermoregulator S_1 mit Glasbrenner B_1 versehen. Der Rohrstutzen A_1 steht durch einen Gummischlauch mit einem $^1/_2$ bis 1 m höher stehenden Gefässe C_1 mit kaltem Wasser (z. B. einer Glasflasche) in Verbindung; der Gummischlauch trägt einen Schraubenquetschhahn E_1. Vor Anheizung des Kessels lässt man ihn durch Oeffnen des Quetschhahns E_1 voll Wasser fliessen, schliesst dann den Quetschhahn, verbindet das Schlauchstück G_1 mit der Gasleitung und entzündet die Flamme bei B_1. Durch Drehen an der Schraube P_1 regulirt man den Gaszufluss zu dem Brenner B_1 ein- für allemal in der Weise, dass die Temperatur des Wassers in dem Kessel 40 bis 45° C. beträgt. An Stelle der hier beschriebenen Heizvorrichtung können auch andere Einrichtungen verwendet werden, welche eine möglichst gleichbleibende Temperatur des Heizwassers gewährleisten. Falls eine Gasleitung nicht zur Verfügung steht, behilft man sich in der Weise, dass man das hochstehende Gefäss C_1 mit Wasser von etwa 45° füllt, dasselbe durch einen Schlauch unmittelbar mit dem Schlauchstücke D des Refraktometers verbindet und das warme Wasser durch das Prismengehäuse fliessen lässt. Wenn die Temperatur des Wassers in dem hochstehenden Gefässe C_1 bis auf 40° gesunken ist, muss es wieder auf die Temperatur von 45° gebracht werden.

Dem Refraktometer werden zwei Thermometer beigegeben; das eine ist ein gewöhnliches, die Wärmegrade anzeigendes Thermometer, das andere hat eine besondere, eigens für die Prüfung von Butter beziehungsweise von Schweineschmalz eingerichtete Eintheilung. An Stelle der Wärmegrade sind auf letzterem diejenigen höchsten Refraktometerzahlen aufgezeichnet, welche normales Butterfett beziehungsweise Schweineschmalz erfahrungsgemäss bei den betreffenden Temperaturen zeigt. Da die Refraktometerzahlen der Fette bei steigender Temperatur kleiner werden, so nehmen die Gradzahlen des besonderen Thermometers, im Gegensatze zu den gewöhnlichen Thermometern, von oben nach unten zu.

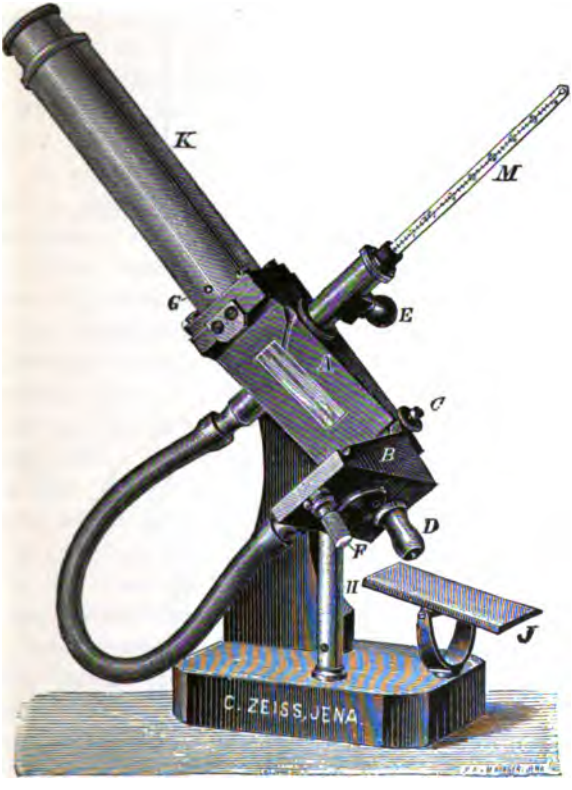
a) Aufstellung des Refraktometers in Verbindung mit der Heizvorrichtung.

Man hebt das Instrument aus dem zugehörigen Kasten heraus, wobei man nicht das Fernrohr, sondern die Fussplatte anfasst, und stellt

es so auf, dass man bequem in das Fernrohr hineinschauen kann. Zur Beleuchtung dient das durch das Fenster einfallende Tageslicht oder das Licht einer Lampe.

Man verbindet das an dem Prismengehäuse des Refraktometers (Fig. 41) angebrachte Schlauchstück mit dem Rohrstutzen D_1 des Heizkessels; gleichzeitig schiebt man über das an der Metallhülse des

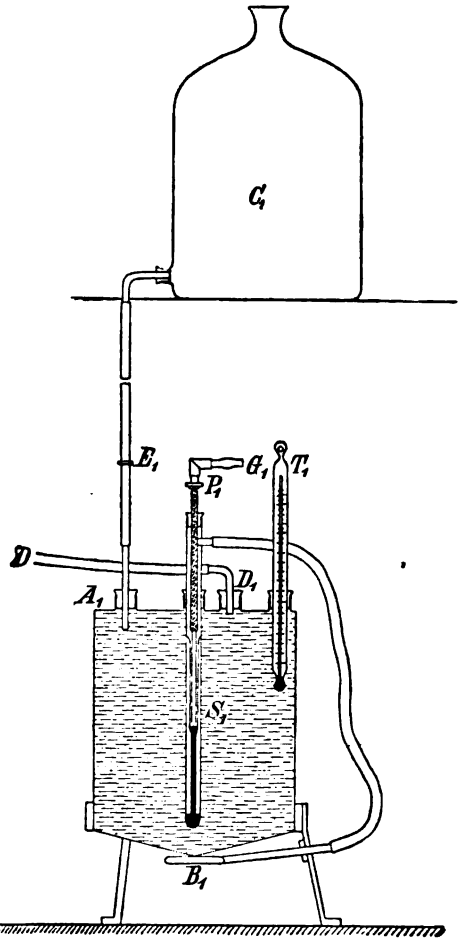
Fig. 41.



Refraktometers angebrachte Schlauchstück einen Gummischlauch, den man zu einem tiefer stehenden leeren Gefäss oder einem Wasserablaufbecken leitet. Man öffnet hierauf den Schraubenquetschhahn E_1 und lässt aus dem Gefässe C_1 (Fig. 42) Wasser in den Heizkessel fliessen. Dadurch wird warmes Wasser durch den Rohrstutzen und mittels des Gummischlauchs durch das Schlauchstück D in das Prismengehäuse B, von hier aus durch den in der Fig. 41 gezeichneten Schlauch nach dem Prismengehäuse gedrängt und fliesst durch die Metallhülse des Ther-

mometers, den Stutzen und den daran angebrachten Schlauch ab. Die beiden Glasprismen und das Quecksilbergefäss des Thermometers werden durch das warme Wasser erwärmt.

Fig. 42.



Durch geeignete Stellung des Quetschhahns regelt man den Wasserzufluss zu dem Heizkessel so, dass das aus E austretende Wasser nur in schwachem Strahle ausfliesst und das bei Verwendung des gewöhnlichen Thermometers dieses möglichst nahe eine Temperatur von 40° anzeigt.

β) Aufbringen des geschmolzenen Butterfetts auf die Prismenfläche und Ablesung der Refraktometerzahl.

Man öffnet das Prismengehäuse des Refraktometers, indem man den Stift *F* (Fig. 41) etwa eine halbe Umdrehung nach rechts dreht, bis Anschlag erfolgt; dann lässt sich die eine Hälfte des Gehäuses zur Seite legen. Die Stütze *H* hält *B* in der in Abbildung 41 dargestellten Lage fest. Man richtet das Instrument mit der linken Hand so weit auf, dass die freiliegende Fläche des Glasprimas *B* annähernd horizontal liegt, bringt mit Hülfe eines kleinen Glasstabs drei Tropfen des filtrirten Butterfetts auf die Prismenfläche, vertheilt das geschmolzene Fett mit dem Glasstäbchen so, dass die ganze Glasfläche davon benetzt ist, und schliesst dann das Prismengehäuse wieder. Man drückt zu dem Zwecke den Theil *B* an *A* an und führt den Stift durch Drehung nach links wieder in seine anfängliche Lage zurück; dadurch wird der Theil *B* am Zurückfallen verhindert und zugleich ein dichtes Aufeinanderliegen der beiden Prismenflächen bewirkt. Das Instrument stellt man dann wieder auf seine Bodenplatte und giebt dem Spiegel eine solche Stellung, dass die Grenzlinie zwischen dem hellen und dunklen Theile des Gesichtsfeldes deutlich zu sehen ist, wobei nöthigenfalls der ganze Apparat etwas verschoben oder gedreht werden muss. Ferner stellt man den oberen ausziehbaren Theil des Fernrohrs so ein, dass man die Skala scharf sieht.

Nach dem Aufbringen des geschmolzenen Butterfetts auf die Prismenfläche wartet man etwa 3 Minuten und liest dann in dem Fernrohr ab, an welchem Theilstriche der Skala die Grenzlinie zwischen dem hellen und dunklen Theile des Gesichtsfeldes liegt; liegt sie zwischen zwei Theilstrichen, so werden die Bruchtheile durch Abschätzen ermittelt. Sofort hinterher liest man das Thermometer ab.

1. Bei Verwendung des gewöhnlichen Thermometers sind die abgelesenen Refraktometerzahlen in der Weise auf die Normaltemperatur von 40° umzurechnen, dass für jeden Temperaturgrad, den das Thermometer über 40° zeigt, 0,55 Theilstriche zu der abgelesenen Refraktometerzahl zuzuzählen sind, während für jeden Temperaturgrad, den das Thermometer unter 40° zeigt, 0,55 Theilstriche von der abgelesenen Refraktometerzahl abzuziehen sind.

2. Bei Verwendung des Thermometers mit besonderer Eintheilung zieht man die an dem Thermometer abgelesene Refraktometerzahl ab und giebt den Unterschied mit dem zugehörigen Vorzeichen an. Wurde z. B. im Fernrohre die Refraktometerzahl 44,5, am Thermometer aber 46,7° abgelesen, so ist die Refraktometerdifferenz des Fettes $44.5 - 46,7 = -2,2$.

Die Refraktometerprobe kann nur als Vorprüfung herangezogen werden; sie hat für sich allein keinen ausschlaggebenden Werth.

γ) Reinigung des Refraktometers.

Nach jedem Versuche müssen die Oberflächen der Prismen und deren Metallfassungen sorgfältig von dem Fette gereinigt werden. Dies geschieht durch Abreiben mit weicher Leinwand oder weichem Filtrirpapier, wenn nöthig unter Benutzung von etwas Aether.

δ) Prüfung der Refraktometerskala auf richtige Einstellung.

Vor dem erstmaligen Gebrauch und späterhin von Zeit zu Zeit ist das Refraktometer daraufhin zu prüfen, ob nicht eine Verschiebung der Skala stattgefunden hat. Hierzu bedient man sich der dem Apparate beigegebenen Normalflüssigkeit[1]). Man schraubt das zu dem Refraktometer gehörige gewöhnliche Thermometer auf, lässt Wasser von Zimmertemperatur durch das Prismengehäuse fliessen (man heizt also in diesem Falle die Heizvorrichtung nicht an), bestimmt in der vorher beschriebenen Weise die Refraktometerzahl der Normalflüssigkeit und liest gleichzeitig den Stand des Thermometers ab. Wenn die Skala richtig eingestellt ist, muss die Normalflüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen folgende Refraktometerzahlen zeigen:

Bei einer Temperatur von	Skalentheile	Bei einer Temperatur von	Skalentheile
25° C.	71,2	16° C.	76,7
24° -	71,8	15° -	77,3
23° -	72,4	14° -	77,9
22° -	73,0	13° -	78,6
21° -	73,6	12° -	79,2
20° -	74,3	11° -	79,8
19° -	74,9	10° -	80,4
18° -	75,5	9° -	81,0
17° -	76,1	8° -	81,6

Weicht die Refraktometerzahl bei der Versuchstemperatur von der in der Tabelle angegebenen Zahl ab, so ist die Skala bei der seitlichen kleinen Oeffnung mit Hülfe des dem Instrumente beigegebenen Uhrschlüssels wieder richtig einzustellen."

Die Skalentheile des Refraktometers entsprechen folgenden Brechungsexponenten:

[1]) Dieselbe ist von der Firma Carl Zeiss in Jena zu beziehen.

Skalentheile	Brechungsexponent
0	1,4220
10	1,4300
20	1,4377
30	1,4452
40	1,4524
50	1,4593
60	1,4659
70	1,4723
80	1,4783
90	1,4840
100	1,4895

Die dazwischen liegenden Werthe sind durch Interpolation leicht zu berechnen.

4. Bestimmung der Polarisation und des Flüssigkeitsgrades.

Das Verhalten der Oele gegenüber dem polarisirten Lichtstrahl wird selten zu analytischen Zwecken geprüft. Die fetten Oele mit Ausnahme von Sesam- und Ricinusöl, zeigen nur ganz unbedeutende Drehungen, starke dagegen vor Allem das Harzöl und das Terpentinöl, so dass deren Gegenwart mit dem Polarisationsapparat leicht erkannt wird. Ueber dessen Anwendung siehe Kapitel „Zucker". Auch die Bestimmung des Flüssigkeitsgrades im Viskosimeter (S. 43) wird bei den fetten Oelen nur selten ausgeführt. Von Wichtigkeit kann sie nur bei solchen Oelen werden, die zu Leucht- oder Schmierzwecken Verwendung finden (Rüböl, geblasene Oele). Es sei darum hier auf den entsprechenden Abschnitt unter „Schmiermaterialien" verwiesen.

5. Geruch und Geschmack.

Geruch und Geschmack eines Oelmusters geben dem erfahrenen Analytiker sehr häufig werthvolle Fingerzeige über dessen Natur, wenn man auch derartigen Sinnesreaktionen, die leicht zu Täuschungen führen, kaum ausschlaggebende Bedeutung beimessen wird und sie mehr zu Vorproben mit heranzieht. Einer genauen Definition entziehen sich Geruchs- und Geschmackswahrnehmungen natürlich völlig, bei denen alles auf die Uebung und Sinnesschärfe des Analytikers ankommt.

C. Qualitative Reaktionen.

Von qualitativen Erkennungsweisen einzelner Oele spielten früher die Hauptrolle Farbreaktionen, die in sehr grosser Anzahl beschrieben worden sind. Man hat aber bald erkennen müssen, dass sie selbst bei

reinen Oelen schon oft versagen und bei Gemischen gar absolut unzuverlässig sind. Nur wenige spielen daher noch heute eine — vorsichtig zu beurtheilende — Rolle. Es sind dies:

1. Die Schwefelsäurereaktion. Rohes Rüböl, aber auch Senföl und, weniger scharf, rohe Lein- und Hanföle geben mit Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,53 — 1,62 intensiv grasgrüne bis bläulich grüne Färbungen. Die Probe wird wohl nur noch benutzt, um den Raffinationsgrad von Rüböl beurtheilen zu können.

2. Die Salpetersäurereaktion. Cottonöl giebt, mit dem gleichen Volumen Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,41 geschüttelt, eine rothbraune Färbung, wodurch grössere Zusätze von Olivenöl (das sich in reinem Zustande dabei schmutzig gelb färbt) nachzuweisen sind.

3. Die Baudouin'sche Reaktion. Sesamöl giebt mit Salzsäure und Furfurol eine charakteristische Rothfärbung. Die Reaktion dient in Deutschland obligatorisch zum Nachweis von Margarine (die gesetzlich einen Zusatz von 10% Sesamöl enthalten muss), und zwar in folgender Ausführung:

Man schüttelt 5 ccm des geschmolzenen Fetts mit 0,1 ccm alkoholischer Furfurollösung (1 Raumtheil farbloses Furfurol in 100 Raumtheilen absolutem Alkohol) und mit 10 ccm Salzsäure (specifisches Gewicht 1,19) ½—1 Minute kräftig durch. Die deutliche Rothfärbung der sich abscheidenden Salzsäure zeigt — wenn nicht zugleich Farbstoffe vorhanden sind, die die Salzsäure allein roth färben und die dann vorher durch Schütteln mit concentrirter Salzsäure zu entfernen sind — Sesamöl an. Gegen die Zuverlässigkeit der Reaktion sind vielfache Einwendungen (von Soltsien, Siegfeld u. A.) erhoben worden, die sich indessen nicht immer als stichhaltig erwiesen.

4. Die Bechi-Reaktion. Gewisse Bestandtheile des Cottonöls üben auf Silberlösung eine reducirende Wirkung aus, die anderen Oelen abgeht. Man stellt nach Tortelli und Ruggeri[1]) die Reaktion am zuverlässigsten nicht mit dem Oel selbst, sondern mit den ungesättigten Fettsäuren desselben an, wie folgt: Man verseift das Oel, neutralisirt mit Essigsäure und fällt mit Bleiacetat die Bleiseifen aus, die mit siedendem Wasser ausgewaschen und dann mit Filtrirpapier möglichst gut abgetupft werden. Alsdann behandelt man sie mit Aether und befreit das hierbei in Lösung Gegangene — es sind dies die Bleisalze der ungesättigten Säuren — durch Schütteln mit Salzsäure und dann mit Wasser im Scheidetrichter von Blei. Aus der so erhaltenen ätherischen Fettsäurelösung wird der Aether abdestillirt, der Rückstand in 10 ccm 96%-igem Alkohol gelöst und mit 1 ccm 5%-iger wässriger Silbernitratlösung ge-

[1]) Chem.-Ztg. 1898, 600.

schüttelt. Erwärmt man jetzt auf 60—70°, so tritt bei Gegenwart von Cottonöl Trübung und schliesslich Entstehung eines schwarzen Niederschlags ein. Mit dem wie hier beschrieben gewonnenen Gemisch der ungesättigten Säuren wird nach Tortelli und Ruggeri auch die Baudouin'sche Reaktion zweckmässiger angestellt als mit dem Oel selbst.

5. **Die Halphen'sche Reaktion**[1]) auf Cottonöl. Gleiche Volumina Oel, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff, der mit Schwefel gesättigt ist, werden in siedender Kochsalzlauge 10 — 15 Minuten zusammen erhitzt. Bei Gegenwart von Cottonöl tritt eine charakteristische orangerothe bis rothe Färbung ein. Die Reaktion versagt nach Holde und Pelgry (Chem. Revue 1899, 67 und 94), wenn das Cottonöl vor dem Versuch auf 250° erhitzt wurde.

6. **Die Cholesterin-Reaktion.** Dieselbe zeigt die Gegenwart von Cholesterin und damit die der einzigen Fette an, welche diesen höheren Alkohol in grösserer Menge enthalten: Wollfett oder Thrane. Man schüttelt das Fett mit koncentrirter Schwefelsäure und Chloroform. Bei Gegenwart von Cholesterin färbt sich die obere Chloroformschicht bleibend bluthroth. Verdünnt man die Chloroformschicht mit frischem Chloroform, so wird sie fast farblos oder blau. Beim Schütteln mit der darunter befindlichen Schwefelsäure tritt aber die frühere Färbung wieder ein. Noch besser stellt man die Reaktion mit dem „unverseifbaren Antheil" des betreffenden Fettes an.

Qualitative Reaktionen von grösserer Zuverlässigkeit sind die Elaidinreaktion und die Erkennungsweise von Arachinsäure.

Die **Elaidinreaktion** zeigt die Gegenwart grösserer Mengen Oelsäure an (zur Unterscheidung von trocknenden und nicht trocknenden Oelen, wie man meist liest, ist sie wenig geeignet). 10 g Oel werden in ein Reagensrohr gebracht, 5 g festes Natriumnitrit und 5 ccm verdünnte Schwefelsäure (oder aber 5 ccm rauchende Salpetersäure) vorsichtig hinzugefügt, gut geschüttelt und stehen gelassen. Nach einer anderen Vorschrift nimmt man 10 g Oel, 2 g Quecksilber und 1 ccm koncentrirte Salpetersäure. Je mehr Trioleïn ein Oel enthält, desto vollständiger und rascher wird es fest, durch Uebergang des Oleïns in das isomere Elaidin. Olivenöl, Mandelöl, Erdnussöl und Schmalzöl geben die härtesten Elaidinmassen; sie werden nach 1 — 1½ Stunden vollkommen fest.

Der **Arachinsäure**-Nachweis ist ausschlaggebend für die Erkennung des Erdnussöls, in dem sich diese Säure zu rund 5% vorfindet. Derselbe gründet sich einerseits auf der Schwerlöslichkeit der freien Säure und ihres Kaliumsalzes in starkem Alkohol, andererseits auf dem

[1]) Journ. pharm. chim. 1897, 390.

hohen Schmelzpunkt der ersteren. Man verfährt am sichersten folgendermaassen: Etwa 2 ccm des Oels werden mit 15 ccm alkoholischer Kalilauge (4—5%) 20 Minuten am Rückflusskühler gekocht und dann erkalten gelassen. Bei reinem Erdnussöl erstarrt die ganze Masse, reines Olivenöl und andere Pflanzenöle zeigen keine Ausscheidungen. Sind diese aber mit Erdnussöl versetzt, so scheiden sich mehr oder weniger rasch flockige Ausscheidungen aus, die unter dem Mikroskop die charakteristische Form des arachinsauren Kali zeigen. Bei 24stündigem Stehen der Lauge bei 10—15° tritt eine Ausscheidung noch bei Gegenwart von 5% Erdnussöl auf. Man filtrirt nun ab, wäscht mit Alkohol aus, zersetzt das Kalisalz mit Salzsäure und krystallisirt die Säure aus viel Alkohol um. Scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus, deren Schmelzpunkt mindestens 71° beträgt (reine Arachinsäure schmilzt bei 75°), so ist die Gegenwart von Erdnussöl nachgewiesen. Tortelli und Ruggeri[1]), welche nachweisen, dass die schwerlösliche, hochschmelzende Säure des Erdnussöls nicht einheitlich ist, sondern aus einem Gemenge von Arachin- und Lignocerinsäure besteht, prüfen nicht die Gesammtfettsäuren auf die Anwesenheit dieser Bestandtheile, sondern lediglich das Gemisch der gesättigten Fettsäuren aus der zu untersuchenden Oelprobe. Sie führen deren Abtrennung nach der oben angegebenen Methode durch (siehe Bechi-Reaktion), entbleien die unlöslichen Bleisalze und krystallisiren die so erhaltenen Fettsäuren aus 100 ccm Alkohol von 90°. Hierbei scheidet sich das Arachin-Lignocerinsäuregemisch allein aus, das nach nochmaliger Umkrystallisation bei 74—75½° schmilzt. Die Verff. geben genaue Angaben, wie die Reaktion auszuführen ist, um nicht nur qualitativ Erdnussöl in Gemischen nachzuweisen, sondern die Methode auch zu einer quantitativen von grosser Schärfe zu gestalten.

D. Löslichkeits- und Erwärmungsproben.

Für einzelne Oele sind ihre Löslichkeitsverhältnisse für verschiedene Flüssigkeiten sehr charakteristisch. In kaltem Alkohol sind von den natürlichen Triglyceriden einzig Ricinusöl und Krotonöl leicht löslich; ihnen nahe stehen die geblasenen (oxydirten) Oele. Oele und Fette, welche relativ viel Glyceride niederer Fettsäuren enthalten, wie Butterfett, Palmkernöl, Kokosnussöl, sind noch verhältnissmässig reichlich löslich in Alkohol, alle anderen können als unlöslich gelten. Enthält dagegen ein Oel viel freie Fettsäuren, wie z. B. das Bagassenöl (aus alten Rückständen der Olivenölfabrikation extrahirt), so ist es naturgemäss

[1]) Chem.-Ztg. 1898, 602.

auch in Alkohol reichlich löslich. Dagegen ist Ricinusöl im Gegensatz zu allen anderen Fetten in Petroläther und in Petroleum wenig löslich. Auch hierin stehen ihm die geblasenen Oele nahe. In Eisessig ist bei gewöhnlicher Temperatur nur Ricinusöl löslich. Dagegen lösen sich bei der Siedetemperatur des Eisessigs nach Valenta einzig die Kruciferenöle (Rüb-, Raps-, Hederichöl) nicht völlig auf.

Die sogenannten Erwärmungsproben bestehen darin, dass die Temperaturerhöhungen gemessen werden, die beim Vermischen fetter Oele mit verschiedenen Reagentien stattfinden. Die Methoden, die speciell in England häufig zur Anwendung kommen, sind nicht besonders exakt, schon deshalb nicht, weil sie in verschiedenen Apparaten ziemlich abweichende Werthe ergeben. Sie sind aber recht nützlich zur Erkennung einzelner Oele sowohl, als zum Vergleich verschiedener Proben desselben Oels, und stehen deshalb in ihrem Wesen zwischen den qualitativen und den quantitativen Reaktionen.

Die bekannteste dieser Proben ist die Maumené-Probe, die die Temperaturerhöhung misst, die beim Mischen eines Oeles mit koncentrirter Schwefelsäure von mindestens 97 % H_2SO_4-Gehalt eintritt. Die Erwärmung ist bei trocknenden Oelen weit stärker als bei nicht trocknenden und verhält sich im Allgemeinen der Jodzahl proportional.

Zu ihrer Ausführung werden 50 g Oel in ein ca. 200 ccm fassendes Becherglas gebracht, welches man mit einem schlechten Wärmeleiter (Baumwolle oder Sägespähnen) umgiebt, der sich zweckmässig in einem zweiten grösseren Becherglase befindet. Man misst die Temperatur und lässt 10 ccm Schwefelsäure von derselben Temperatur aus einer Pipette unter Umrühren einfliessen, rührt mit einem Thermometer, bis die höchste Temperatur erreicht ist, notirt den Thermometerstand und bestimmt die gesammte Temperaturzunahme.

Aehnliche Methoden sind aufgestellt, um die Temperaturerhöhungen zu messen, die beim Mischen von Oelen mit Brom in Chloroformlösung und mit Schwefelchlorür (S_2Cl_2) eintreten.

E. Bestimmung einzelner Bestandtheile.

1. Stickstoff, Schwefel, Chlor. Stickstoff findet sich in den Oelen und Fetten als wirklicher Bestandtheil kaum vor. Wo er vorhanden sein sollte, wird er nach bekannten Methoden erkannt und bestimmt. — Die quantitative Bestimmung geschieht am besten nach der Kjeldahl'schen Methode (s. Band II, 378 ff.).

Schwefel, der besonders in Kruciferenölen stets, wenn auch in kleiner Menge vorhanden ist (auch mit Schwefelkohlenstoff extrahirte Oele enthalten oft etwas davon), wird qualitativ ebenfalls auf bekannte

Weise erkannt. Sind grössere Mengen Schwefel quantitativ zu bestimmen in geschwefelten Oelen, Faktis (s. Kautschukwaaren) etc., so wird die Substanz mit koncentirter Salpetersäure in einer Schale auf dem Wasserbade erwärmt, bis zur Entfernung der Säure eingedampft, alsdann mit Soda-Salpetergemisch vorsichtig verschmolzen und in der Schmelze der Schwefel auf übliche Weise in Form von Baryumsulfat bestimmt (s. Näheres über diese Methode im Kapitel „Kautschuk und Kautschukwaaren", ferner Chem.-Ztg. 1899, 869). Auch nach der Carius'schen Methode, durch Erwärmen der Substanz mit koncentrirter Salpetersäure im Rohr auf 150°—200°, lässt sich der Schwefel quantitativ zu Schwefelsäure oxydiren und als Baryumsulfat bestimmen. Chlor ist ebenfalls ein seltener Bestandtheil in Fettkörpern. Man kann dasselbe — so in weissem Faktis (s. Kautschukwaaren) — durch direktes vorsichtiges Schmelzen der Substanz mit chlor- und chloratfreien Soda-Salpetergemisch bestimmen. In der gelösten Schmelze wird das Chlor als Chlorsilber gefällt oder nach Volhard titrirt. Die qualitative Prüfung geschieht auf dem gleichen Wege.

2. Glycerin. Freies Glycerin kommt in den Fetten nicht vor, was sich schon dadurch erklärt, dass Glycerin in fetten Oelen unlöslich ist. Falls es sich darum handelt, das gebundene Glycerin nachzuweisen, so verseift man, scheidet durch Wasser- und Säurezusatz die Fettsäuren ab und entfernt dieselben durch Ausschütteln mit Petroläther oder Aether. Die wässrige Lauge neutralisirt man, dampft zur Trockne und zieht mit Aether-Alkohol aus. Das so in Lösung gebrachte Glycerin wird an seinem brennend süssen Geschmack und eventuell daran erkannt, dass es Chromsäure reducirt und durch Permanganat in alkalischer Lösung in Oxalsäure übergeführt wird. Ueber die quantitative Bestimmung s. unter „Glycerin" und „Kerzenmaterialien".

3. Das Unverseifbare. Alle fetten Oele besitzen einen kleinen Gehalt — bei reinen Oelen stets unter $1^1/_2$ % — an unverseifbaren Substanzen. Derselbe besteht aus höheren Alkoholen, und zwar bei den thierischen Fetten aus Cholesterin, bei den pflanzlichen aus Phytosterin. Um denselben zu bestimmen, verfährt man nach einer der folgenden Methoden:

a) 5 g Fett werden mit 25 ccm alkoholischer etwa N.-Alkalilauge verseift, der Alkaliüberschuss mit Säure abgestumpft, der Alkohol verjagt, die Masse mit 80 ccm Wasser in einen Scheidetrichter gebracht und mit zusammen 80 ccm Aether dreimal extrahirt. Sollten sich die Schichten nicht trennen, so wird wenig Alkohol zugefügt. Der ätherische Extrakt wird eingedampft, der Rückstand mit wenig alkoholischem Alkali nochmals $^1/_4$ Stunde verseift und mit Petroläther aufgenommen, dieser verdampft und der getrocknete Rückstand gewogen.

b) 50 g Substanz werden mit alkoholischer Alkali- (am besten

Natron-) Lauge verseift, der Ueberschuss an Alkali mit Säure abgestumpft und die nur noch schwach alkalische Seife auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht[1]), alsdann in einen Soxhlet'schen Extraktionsapparat (S. 129) gefüllt und hier mit Aether erschöpfend extrahirt. Man destillirt dann den Aether ab und verseift vorsichtshalber den Rückstand nochmals mit einer geringen Menge alkoholischer Lauge. Alsdann verdünnt man mit der gleichen Menge Wasser, schüttelt die Lauge im Scheidetrichter mit Petroläther aus, verdampft das Lösungsmittel, trocknet und wägt.

Das Phytosterin der Pflanzenfette schmilzt bei 133—136° C., das sich sonst ähnlich verhaltende Cholesterin, das sich in thierischen Fetten findet, bei 146—147° C. Beide können auch in Gemischen unter dem Mikroskop an ihrer Krystallform erkannt werden (A. Bömer[2]).

4. Trennung von Neutralfett und freien Fettsäuren. Um in einem Gemisch von Fett und freier Fettsäure diese beiden Bestandtheile zu trennen, löst man die Substanz in Petroläther, setzt etwa gleichviel Alkohol hinzu und titrirt die freie Säure, wie üblich, mit $^1/_2$ N.-Alkali. Alsdann verdünnt man mit so viel Wasser, dass der Alkohol etwa 50%-ig (Hönig und Spitz[3]) wird, trennt die beiden Schichten und schüttelt die wässrig-alkoholische Seifenlösung noch mehrmals mit Petroläther aus. Die gesammelten Petrolätherlösungen werden mit verdünntem alkoholischen Alkali nachgewaschen, welche Lösung man dann zur Seifenlösung fügt, hierauf der Petroläther abdestillirt und der getrocknete Rückstand, das Neutralfett, gewogen. Will man auch die freien Säuren, deren Menge sich aus der Differenz ergiebt, als solche wiegen, so setzt man sie aus ihrer alkalischen Lösung mit verd. Schwefelsäure in Freiheit und schüttelt sie mit Petroläther (oder, bei Gegenwart von Oxysäuren, mit Aether) aus, wäscht und trocknet die Lösung, destillirt ab und wägt die zurückbleibenden unlöslichen Fettsäuren. Wasserlösliche Säuren allerdings gehen auf diesem Wege verloren.

5. Trennung der festen (gesättigten) und der flüssigen (ungesättigten) Säuren. Die Säuren der Essigsäure- und die der Oel-Linolsäure- etc. Reihe kann man nach Varrentrapp (Modifikation von Muter und de Koningh[4]) durch das Verhalten ihrer Bleisalze zu kaltem Aether trennen. Während die Bleiseifen der gesättigten Säuren in diesem Lösungsmittel unlöslich sind, lösen sich diejenigen der wasserstoffärmeren Säurereihen unschwer auf. Das Verfahren, das annähernd richtige Resultate giebt, wird dadurch umständlich, dass die Filtration der

[1]) Empfehlenswerth ist hierbei ein Zusatz von Sand oder mit Wasser geschlemmtem Filtrirpapier. (Juckenack und Hilger, Arch. Pharm. 1898, 36).

[2]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussm. 1898, 21, 227.

[3]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 565.

[4]) Analyst 1889, 61.

ätherischen Lösungen nicht sehr bequem von Statten geht, und dass geringe Oxydationen während dieser Operation unvermeidlich sind. Da kaltes Benzol dieselben Dienste thut, wie Aether, es aber bei Anwendung desselben gelingt, die Bleiseifen in leichter filtrirbare Form überzuführen, so hat Farnsteiner[1]) das Verfahren durch die von ihm vorgeschlagene Krystallisation der Bleiseifen aus Benzol wesentlich verbessert. Bestimmt man die Jodzahl der nach dieser Methode isolirten und gewogenen ungesättigten Säuren, so erhält man die „innere Jodzahl" (Oelsäurejodzahl). Man kann für diese Bestimmung einen aliquoten Theil der Benzollösung der Säuren direkt mit der Hübl'schen Jodlösung behandeln. In einem gleich grossen Volumen der Benzollösung wird durch Abdunsten und Trocknen gleichzeitig die in ihr enthaltene Menge ungesättigter Säuren bestimmt. Es muss aber das verwendete Benzol thiophenfrei sein! Die gesättigten Säuren können auf analoge Weise durch Zersetzung (Entbleien) der Lösung ihrer Bleisalze in heissem Benzol mit wässriger Salzsäure gewonnen werden (s. auch die ähnliche Ausführung von Tortelli und Ruggeri, S. 110 u. 112).

F. Bestimmung fremder Bestandtheile.

Nicht immer stehen Fette oder Fettgemische in reinem Zustand zur Analyse. Zumeist enthalten sie zufällige oder beabsichtigte Verunreinigungen und Zusätze, deren Bestimmung von Wichtigkeit ist. Solche sind:

1. Wasser. Die Bestimmung von Feuchtigkeit (Wasser) geschieht durch Trocknen der Probe bei 100—105° C. zur annähernden Gewichtskonstanz. Da bei langem Trocknen viele Fette sich oxydiren und dadurch an Gewicht zunehmen, andererseits freie Fettsäuren spurenweise sich verflüchtigen, so ist völlige Gewichtskonstanz meist schwer zu erreichen. Man begnügt sich deshalb damit, wenn die Gewichtsdifferenz zwischen zwei Wägungen nach einer Stunde nicht mehr als 1—2 mg beträgt. Bei stark wasserhaltigen Substanzen empfiehlt es sich, ein Schälchen mit ausgeglühtem Sand und einem Glasstäbchen zu wiegen, alsdann die Substanz hineinzuwägen, nach dem eventuellen Schmelzen zu mischen und nun zu trocknen. Ein Zusatz von etwas Alkohol begünstigt dabei das schnellere Verdunsten des Wassers. Bei Gegenwart von Seifen in Fetten (Talg, konsistente Fette) ist das Wasser bei 100° kaum völlig zu entfernen. Es muss alsdann der Wassergehalt indirekt aus der Differenz gefunden werden, nach Bestimmung aller übrigen Bestandtheile.

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussm. 1898, 390.

2. Anorganische Bestandtheile. Dieselben werden gewöhnlich durch Veraschen und Wägen des Glührückstandes bestimmt. Sind neben anorganischen Verunreinigungen (Sand etc.) Metalloxyde in Form von Seifen (Alkali-, Kalkseifen) zugegen, so kann man den hierher gehörigen Aschenantheil durch Ausziehen des Glührückstandes mit titrirter Säure und Rücktitration des Säureüberschusses bestimmen.

3. Nichtfette (Hautfragmente, Pflanzentheile, Schmutz, Stärke etc.). 10—20 g Fett werden in Petroläther oder Aether gelöst, die Lösung durch ein getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt, dieses mit dem Lösungsmittel völlig ausgewaschen, bei 100° zur Konstanz getrocknet und gewogen.

4. Freie Mineralsäuren. Sehr häufig finden sich in Fetten noch kleine Mengen von der Reinigung herrührender Mineralsäuren vor. Um dieselben zu bestimmen, kocht man 50—100 g der Probe mit dem doppelten Volumen Wasser aus, dem etwas Methylorange zugesetzt wird. Eintretende Röthung zeigt die Anwesenheit von solchen Säuren an. Man filtrirt ab, wäscht aus und titrirt mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge. Meist liegt Schwefelsäure vor. Freie Fettsäuren röthen dagegen Methylorange nicht. Wie solche freie Fettsäuren, die als „fremde Bestandtheile" kaum zu bezeichnen sind, bestimmt werden, siehe unter „Säurezahl".

Schwefelsäure kann ferner auch in gebundenem Zustand vorhanden sein, sowohl in fehlerhaft raffinirten Oelen als Elaylschwefelsäure, als auch an Ricinolsäure (oder Oelsäure) gebunden im Türkischrothöl. Will man dieselbe bestimmen, so kocht man die Probe einige Zeit mit verdünnter Salzsäure (1 : 10), filtrirt das Oel oder die Fettsäure ab, genau wie beim Bestimmen der Hehner-Zahl, und fällt die klare wässrige Lösung mit Chlorbaryum.

5. Seife. Fette und Mineralöle erhalten oft einen Zusatz von Seife, wodurch ihr specifisches Gewicht und ihre Viskosität erhöht werden und ihnen die Fähigkeit ertheilt wird, Wasser in grösseren Mengen aufzunehmen (konsistente Fette). Solche Präparate hinterlassen nach dem starken Glühen eine alkalisch reagirende Asche, deren qualitative Prüfung über die Natur der vorhandenen Base Aufschluss giebt.

Zur quantitativen Bestimmung behandelt man einige Gramm mit Alkohol, bis alles gelöst ist oder doch das Fett flüssig obenauf schwimmt, verdünnt mit gleichviel Wasser und schüttelt das Fett mit Petroläther oder Aether aus. Die vom Fett befreite Seifenlösung wird in einem Schälchen eingedampft, bei 100—105° zur Konstanz getrocknet und gewogen.

Statt so zu verfahren, kann man auch die in der Seife vorhandene Fettsäure und den entsprechenden Alkaligehalt gesondert bestimmen.

Man versetzt zu diesem Zweck die mit Petroläther erschöpfte Seifenlösung mit einem gemessenen Ueberschuss von $^1/_2$ N.-Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Die ätherischen Auszüge werden mit Wasser gewaschen — das schliesslich zur erschöpften sauren Lauge gegeben wird —, dann einige Stunden mit Chlorcalcium getrocknet und in einen gewogenen Kolben abgegossen. Der Aether wird nun abdestillirt und der Rückstand nach kurzem Trocknen bei 100° gewogen. Die fettsäurefreie saure Lauge wird nach Zusatz eines Indikators mit $^1/_2$ N.-Lauge zurücktitrirt und so das Alkali der Seife bestimmt. Der Seifengehalt ergiebt sich nicht direkt durch Addition des Fettsäure- und Alkaligehalts, sondern es muss die bei der Seifenbildung austretende Wassermenge abgezogen werden (siehe Kapitel „Seife").

6. Unverseifbare Oele. Fette Oele kommen nicht selten mit unverseifbaren Oelen (Mineral-, Harz-, selten Theerölen) verschnitten in den Handel. Um solche Zusätze, die sich oft schon durch Geruch und Geschmack zu erkennen geben, nachzuweisen, werden 6—8 Tropfen des Oels in einem Reagensglas mit 5 ccm einer alkoholischen Alkalilösung 2 Minuten lang gelinde gekocht. Verdünnt man nun allmählich mit der doppelten bis dreifachen Menge Wasser, so entsteht nur bei Abwesenheit unverseifbarer Antheile eine klare Lösung, andernfalls tritt, je nach der Menge des unverseifbaren Oels, eine starke oder mindestens eine schwache, bei einigem Stehen erkennbare und nur bei Zusatz von sehr viel Wasser verschwindende Fällung ein. Mineralöl verräth sich bei dieser Probe bis zu 1% herab, während Braunkohlentheeröl bis zu 3%, Harzöl häufig nur bis 12% herab erkannt werden[1]). Die in den Oelen, vor allem aber in den flüssigen Wachsen (Spermacetiöl, Haifischthran) vorhandenen höheren Alkohole fallen bei dieser Verseifungsprobe nicht aus.

Häufig erkennt man die Gegenwart von Mineralölen schon an der Fluorescenz der Proben, doch können auch rein vegetabilische Oele mitunter leichte Fluorescenz zeigen. Auch lässt sich durch einen geringen Zusatz von Nitronaphtalin (Entscheinungsmittel) diese Fluorescenz zum Verschwinden bringen. Man erkennt in diesen Fällen den Zusatz des Nitronaphtalins, indem man das Oel mit Alkohol auszieht und diesen verdunstet: es hinterbleiben gelblich gefärbte durchsichtige Nadeln vom Schmelzpunkt 56° C. Mitunter dient auch das an seinem Geruch leicht kenntliche Nitrobenzol zu demselben Zwecke des Entscheinens. — Die Verseifungszahl der fetten Oele wird durch die Beimischung unverseifbarer Oele selbstverständlich herabgedrückt. Kennt man die Natur des fetten Oeles, so kann man aus dessen bekannter Verseifungszahl a,

[1]) Holde, Untersuchung der Schmieröle, S. 114.

sowie aus der Verseifungszahl a_1 der Probe, den Gehalt an unverseifbarer Substanz n finden nach der leicht verständlichen Formel:

$$n = \frac{100\,(a - a_1)}{a}.$$

Ist aber, wie es meist der Fall, die Natur des fetten Oels nicht bekannt, so verfährt man ganz ähnlich wie einerseits zur Trennung von Neutralfett und freien Fettsäuren, andererseits zur Bestimmung des „Unverseifbaren" (siehe oben S. 114 u. 115): Man verseift 10 g des Oels wie üblich mit alkoholischer Lauge, neutralisirt genau, verdünnt eventuell weiter mit Wasser so, dass der vorhandene Alkohol etwa 50%-ig ist, und schüttelt mehrmals mit Petroläther aus, destillirt die Auszüge ab, und trocknet und wiegt den Rückstand. Um die Natur des so isolirten unverseifbaren Oeles näher kennen zu lernen, stellt man sich eine grössere Menge davon her und bestimmt zuerst das specifische Gewicht nach bekannten Methoden. Die hier in Frage kommenden Mineralöle haben das spec. Gew. 0,85—0,92, Harzöle 0,96—1,1 und Theeröle über 1,01. Die Gegenwart grösserer Mengen der ersteren muss sich demnach schon durch ein anormal niedriges spec. Gew. der ursprünglichen Probe zu erkennen gegeben haben, während umgekehrt die letzteren das spec. Gew. in die Höhe gesetzt hätten. Theeröle (Braunkohlen- und Steinkohlentheeröle) werden übrigens, ihres auffälligen Geruchs wegen, kaum zum Verfälschen fetter Oele benutzt.

Harzöle und Mineralöle sind leicht von einander zu unterscheiden: erstere lösen sich in dem 10—12fachen Volumen einer Mischung von 10 Vol. Alkohol (spec. Gew. 0,8182) und 1 Vol. Chloroform in der Kälte auf, Mineralöle sind noch im 100fachen Volumen der Mischung nicht löslich. Harzöle lösen sich in Aceton in jedem Verhältniss, während Mineralöle sich erst im Mehrfachen ihres Volumens völlig lösen. Vor allem aber drehen Harzöle die Polarisationsebene stark nach rechts (30—42°), während Mineralöle meist keine, höchstens aber Drehungen bis zu 4° zeigen. Mischt man endlich 1—2 ccm eines Harzöl enthaltenden Oels mit Essigsäureanhydrid, schüttelt, lässt absetzen und versetzt das abpipettirte Essigsäureanhydrid (unter Kühlung mit Wasser) mit einem Tropfen Schwefelsäure (spec. Gew. 1,53), so tritt eine schöne, rothviolette, aber nicht sehr beständige Färbung ein (Reaktion von Storch und Morawski). Theeröle unterscheiden sich von Mineralölen durch die unter Wärmeentwicklung verlaufende starke Reaktion, die sie beim Schütteln mit koncentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) geben. Auch sind sie in 5% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure in der Kälte völlig löslich, während Mineralöle ungelöst bleiben. Man kann dieses

Verhalten sogar zur quantitativen Trennung von Mineral- und Theerölen benutzen[1]).

7. Harz. Von den Harzen kommt einzig Kolophonium als Zusatzmittel zu fetten Oelen (Leinöl, Firniss) in Frage. Es verräth sich einerseits durch seine hohe Säurezahl (146—170), andererseits durch seine völlige Löslichkeit in 70%-igem Alkohol, sowie durch charakteristische Farbreaktionen. Hat man also in Oelen eine unverhältnissmässig hohe Säurezahl gefunden, und hat man Grund zur Annahme, dass dieselbe nicht von freien Fettsäuren herrührt (Geruch und Geschmack verrathen dem Geübten die Gegenwart von Kolophonium sofort), so schüttelt man die Probe mit 70 %-igem Alkohol aus und prüft den nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbliebenen Rückstand mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure genau so, wie es oben für Harzöle beschrieben wurde. Die rothviolette Färbung ist bei Gegenwart von Kolophonium äusserst intensiv, verschwindet aber auch hier bald (Liebermann'sche Reaktion).

Zur quantitativen Bestimmung des Kolophoniums verfährt man bei Abwesenheit von Fettsäuren derart, dass man das Oel in Aether löst, Alkohol hinzufügt und mit Natronlauge schwach alkalisch macht. Alsdann trennt man durch Zusatz von wenig Wasser die Schichten, schüttelt den Aether noch 2—3 mal mit verdünntem Alkohol und dann die vereinigten alkoholischen Schichten noch einmal mit Aether aus. Alsdann fällt man aus denselben mit Säuren das Kolophonium, schüttelt es mit Aether aus, trocknet und wiegt. Das erhaltene Harz muss durchsichtig gelb bis roth aussehen und nach dem Erkalten völlig spröde sein. Alle Kolophoniumsorten enthalten „Unverseifbares" (5—15%). Dieser Theil des Harzes wird nach der obigen Methode, wie ersichtlich, vernachlässigt. Bei genaueren Bestimmungen fügt man der gefundenen Harzsäuremenge deshalb durchschnittlich 8% des Werthes hinzu. Zur Sicherheit mag man die Säurezahl bestimmen, die für Kolophonium durchschnittlich 162 beträgt.

Sind dagegen Fettsäuren zugegen, so erfolgt die Trennung dieser und des Kolophoniums am besten nach der Methode von Twitchell[2]), die annähernd richtige Werthe ergiebt: 2—3 g des Harz- und Fettsäuregemisches werden in einem Kolben in dem zehnfachen Volumen absoluten Alkohols gelöst und, unter Kühlung mit Eis, Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Es bilden sich so die Aethylester der Fettsäuren, während die Harzsäuren unverändert bleiben. Man lässt die mit Salzsäure gesättigte Flüssigkeit noch etwa eine Stunde stehen, verjagt dann nach Zusatz von Wasser durch Kochen einen Theil des Al-

[1]) Henriques, Chem. Ztg. 1895, 958.

[2]) Journ. soc. chem. ind. 1891, 804.

kohols und die überschüssige Salzsäure, macht kalt und bringt den Kolbeninhalt quantitativ in einen Scheidetrichter unter Nachspülen mit Aether. Jetzt wird mit Aether[1]) 2—3 mal ausgeschüttelt und die gesammelten ätherischen Lösungen nach Beseitigung der Mutterlauge mit Wasser so lange gewaschen, bis alle Mineralsäure entfernt ist. Hierauf versetzt man die ätherische Lösung mit einigen Kubikcentimetern Alkohol und titrirt direkt die freie Harzsäure mit wässrigem $^1/_2$ N.-Alkali. Unter Annahme der mittleren Säurezahl 162 berechnet man dann aus dem Alkaliverbrauch den vorhandenen Gehalt an Kolophonium. Auch kann man nach dem Neutralisiren mit Alkali mit Wasser verdünnen, die wässrige, neutrale Lauge abziehen und aus ihr das Kolophonium in Substanz wie oben abscheiden und wägen. — Von den vielen anderen für den gleichen Zweck angegebenen Methoden giebt keine auch nur annähernd richtige Resultate.

Liegt eine Mischung von Fett, Fettsäuren und Harz zur Analyse vor, so neutralisirt man entweder deren petrolätherische oder ätherische Lösung mit Alkali, fällt aus dem nach bekannten Methoden isolirten Gemisch der Fett- und Harzsäure-Salze die freien Säuren aus, nimmt diese quantitativ mit Aether auf, verdunstet den Aether in einem gewogenen Kolben, wiegt hier das Säuregemisch und behandelt gleich weiter mit Salzsäure wie oben. — Oder aber man verseift 4—5 g der Substanz, isolirt die Gesammtsäuren quantitativ und esterificirt dann diese.

G. Untersuchung der flüssigen Fette.

Nachdem im Vorstehenden die Methoden erörtert sind, die zur Oel- und Fettuntersuchung uns zur Verfügung stehen, sei jetzt kurz gezeigt, in welcher Art man von denselben Gebrauch macht. Ein allgemeiner Gang der Fettanalyse lässt sich natürlich nicht aufstellen; man wird vielmehr je nach dem vorliegenden Fall die Untersuchung verschieden zu leiten haben, die beispielsweise ganz anders sein muss, je nachdem es sich darum handelt, ein Oel oder Oelgemisch überhaupt zu erkennen oder zu entscheiden, ob ein vorliegendes, seiner Natur nach bekanntes Oel rein oder verfälscht ist. Im Allgemeinen bestimmt und entfernt man vorkommendenfalls zuerst fremde Bestandtheile, Wasser, Schmutz u. dergl. Sodann prüft man qualitativ, ob das Oel vollkommen verseifbar ist, ob es freie Fett- oder Mineralsäure enthält und bestimmt gewöhnlich Säure-, Verseifungs- und Jodzahl. Die Säurezahl ist bei den reinen vegetabilischen Oelen meist eine sehr kleine und wechselnd

[1]) Twitchell selbst nimmt Petroläther. Da aber manche Harzsorten viel petroläther-unlösliche Säuren enthalten (50 % und mehr), so ist die Benutzung von Aether vorzuziehen.

je nach Alter, Aufbewahrung und Herkunft des Oeles. Eine hohe Säurezahl zeigt den Zusatz freier Fettsäuren oder von Kolophonium an. Man kann die Bestimmung der Säure- mit derjenigen der Verseifungs- resp. Aetherzahl verbinden. Die Verseifungszahlen der fetten Oele liegen fast alle zwischen 189 und 196 und sind somit für die einzelnen Oele wenig charakteristisch. Nur diejenigen von Rüböl, Hederichöl und Ricinusöl liegen unter 180. Hat also ein völlig verseifbares Oel eine so niedrige Verseifungszahl, so liegt stets Ricinusöl (an Viskosität, Acetylzahl, Löslichkeit in Alkohol und kaltem Eisessig, Schwerlöslichkeit in Benzin leicht zu erkennen) oder aber ein Kruciferenöl vor.

Auch einige Thrane sollen niedrige Verseifungszahlen zeigen (andere wieder sehr hohe). Es können aber diese leicht an ihrem fischähnlichen Geruch und Geschmack und an den starken (rothen bis braunrothen) Färbungen erkannt werden, die bei der Bestimmung der Verseifungszahl auftreten. Auch mit Schwefel- und Salpetersäure geben sie intensive Färbungen und werden durch Chlor geschwärzt.

Sind die Oele nicht völlig verseifbar, so liegen Mischungen mit Mineral-, Theer- oder Harzölen vor, oder aber es handelt sich um die sog. flüssigen Wachse. Diese Körper gehören insofern eigentlich nicht zu den Fetten, als sie nicht Glyceride enthalten, sondern Ester höherer wasserunlöslicher Alkohole sind, die sich bei der Verseifung in festem Zustand ausscheiden. Schon durch den Aggregatzustand ist somit eine Verwechslung mit den oben genannten unverseifbaren flüssigen Oelen ausgeschlossen, doch könnte eine solche mit Ceresin oder Paraffin möglich sein. Folgende Reaktion macht im Zweifelsfall jeden Irrthum unmöglich:

Der unverseifte Theil wird mit Aether aus der alkalischen Verseifungslauge ausgezogen, das Lösungsmittel verdunstet und die Substanz mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid einige Zeit gekocht. Löst sie sich auf und bleibt auch beim Erkalten gelöst, oder scheidet sich hierbei ein Krystallbrei aus, so liegen höhere Alkohole vor, die in ihre Acetylverbindungen übergegangen sind. Schwimmt die Substanz aber in der Hitze als ölige Schicht auf dem Essigsäureanhydrid und erstarrt dann beim Erkalten, so handelt es sich um Paraffin oder Ceresin[1]).

Sehr charakteristisch ist die Jodzahl, deren Höhe zeigt, ob ein Oel zu den trocknenden (meist Glyceride der Linolsäure und noch ungesättigterer Säuren enthaltend; Jodzahl über 120), zu den wenig trocknenden (neben wenig Linoleïnen mehr Oleïne enthaltend; Jodzahl über 100) oder zu den nicht trocknenden (meist Oleïn enthaltend; Jodzahl unter 100) gehört. Während die Glieder der ersten Gruppe, in dünner

[1]) Manche Kohlenwasserstoffe sind freilich in heissem Essigsäureanhydrid reichlich löslich, also Vorsicht! S. auch S. 126.

Schicht auf Tafeln gestrichen, in einigen Tagen zu einer festen Haut auftrocknen, ist dies bei denen der letzten Gruppe nicht der Fall, während die zweite Gruppe sehr langsam eintretende starke Verdickung zeigt. Oft, insbesondere bei hohen Säurezahlen, thut man gut, die Jodzahlen der Gesammtfettsäuren aus den Oelen zu bestimmen, die dann grössere Konstanz als diejenigen der ursprünglichen Fette zeigen.

Die Acetylzahl ist, wie schon erwähnt, in erster Linie für Ricinusöl charakteristisch, hier beträgt sie 150—156. Auch die sog. geblasenen Oele (oxydirtes Kottonöl etc.) ergeben hohe Werthe. Von anderen Oelen zeigen nicht ganz unbedeutende Acetylzahlen noch Kottonöl, Mohnöl und Sesamöl, doch sind die Angaben dieser Konstante stets mit Vorsicht zu behandeln.

Die folgende Tabelle enthält die Verseifungs-, Jod- und Acetylzahlen der wichtigsten Oele und ihrer Fettsäuren. Da verschiedene Muster nicht unbedeutende Abweichungen zeigen, ist neben den von zuverlässigen Autoren beobachteten Minimal- und Maximalwerthen die am häufigsten gefundene Zahl als „Mittel" hinzugefügt.

Tabelle I.

Chemische Konstanten der flüssigen Fette und Thrane.

Art des Fettes	Verseifungszahl			Jodzahl der Fette			Jodzahl der Fettsäuren			Acetylzahl
	Min.	Max.	Mittel	Min.	Max.	Mittel	Min.	Max.	Mittel	
Aprikosenkernöl .	192,2	193,1	192,7	100	108	104	102,6	103,8	103,2	
Cocosnöl	191	210,5	192,5	102	111	108	110,9	115,7	113,3	16,6—25,1
Cottonöl	210	215	212,5	101,7	104,7	103				8,5
Curcasöl	191,2	210,2	197,5	98,3	110,4	109			105,5	7,5—9
Delphinthran . .			197,3			99,5				
Erdnussöl	190,1	197	193,5	85,6	101,3	93,5	95,5	103	99,2	3,4
Hanföl			193,1	142	158	150	122 ?	141	131,6	7,5 (33—47 ?)
Haselnussöl . . .			174			105				
Heringöl	170,9	193,7	185	133	142	135				
Holzöl (Tungöl) .	190	211	193	155	166	161			150 ?	
Japanthran . . .	186,0	186,8	186,5	191,7	193,2	192				
Kapoköl			181			118			108	
Kürbiskernöl . . .	188,4	190,2	189	122,8	130,7	123			133,6	
Lebertran . . .	168,3	213,2	185	115,8	174,1	130	134,2	136,2	135	
Leinöl	187,4	195,2	193	170	201,8	180	185,1	187,1	186,1	8,5
Maisöl	188	193,4	190,7	111,2	119,9	115,6	113	125	119	8,2
Mandelöl	187,9	196,1	191	93	101,9	97,4	93,5	96,5	95	5,8
Meerschweinthran (flüssiger Theil) .	258,7	272,3	263	80,9	49,6	40,2				

Art des Fettes	Verseifungszahl			Jodzahl der Fette			Jodzahl der Fettsäuren			Acetylzahl
	Min.	Max.	Mittel	Min.	Max.	Mittel	Min.	Max.	Mittel	
Menhadenthran . .	188	193	192	148	160	154				
Mohnöl	192,8	194,6	193,7	134	142	138	116	140,5	139	13,1
Nussöl	188,7		196	132	152	146	145,8	150,5	148	7,6
Olivenkernöl . . .	181,2	183,8	182,7	87	87,8	87,4				
Olivenöl	185,2	196	193	79,2	91,5	82,8	86,1	90,2	88,2	4,7
Pfirsichkernöl . .	189,1	192,5	190,8	92,5	109,7	96,6	94,1	101,9	98	6,4
Ricinusöl	176	186	183	83,6	85,9	84,7	86,6	93,9	90,2	150—156
Robbenthran . . .	186,0	196	193,5	125	152	138,5				
Rüböl	175	179	177	97	105	101	134,1	191,7	190	6,3
Sardinenthran . .	189,5	195,9	191	134,1	191,7	190				
Senföl	174	174,6	174,3	96	106	101			109,6	
Sesamöl	187,6	193	190	103	112	108	108,9	112	110,5	11,5
Sonnenblumenöl .	192,1		193	122	133	128	110	134	129	
Speckö l	191	196	193,5	67	82	79				
Spermöl	123	147	135	81	84	84	83,2	85,6	84,4	
Stichlingsthran . .	183,2	192,6	185			162,0				
Walfischthran . .	184,0	224	185	104	126,7	117,9				

Von den physikalischen Methoden giebt neben der Bestimmung des specifischen Gewichts einerseits diejenige des Brechungsexponenten recht wichtige Anhaltspunkte, andrerseits die Feststellung der Schmelz- und Erstarrungstemperaturen der aus den flüssigen Fetten abgeschiedenen Fettsäuren, von denen sich vor Allem die der Säuren des Kottonöls und des Holzöls durch ungewöhnliche Höhe auszeichnen. Die entsprechenden Daten für die Oele selbst sind weniger charakteristisch. Die folgende Tabelle enthält die wichtigsten Angaben für die physikalischen Konstanten. Von den übrigen oben beschriebenen Methoden macht man je nach Bedarf Gebrauch.

Bei der Prüfung eines Oeles auf Verfälschungen wird man natürlich nur auf solche Zusätze Rücksicht zu nehmen brauchen, die niedriger im Preis einstehen als das reine Oel. Da die Verhältnisse hier wechselnde sind, so empfiehlt es sich, jeweils zuverlässige Erkundigungen einzuziehen.

H. Untersuchung der festen Fette.

Die bei den flüssigen Oelen meist einfache Entnahme zuverlässiger Durchschnittproben kann bei den festen Fetten manche Schwierigkeit bieten. Bei grösseren Posten bedient man sich am besten eines Stechbohrers aus Stahl und achtet darauf, dass möglichst von allen Partien

Tabelle II.

Physikalische Konstanten der flüssigen Fette.

Art des Fettes	Specifisches Gewicht bei 15° C.	Specifisches Gewicht bei 98—99° C.	der Fette: Schmelztemperatur	der Fette: Erstarrungstemperatur	der Fettsäuren: Schmelztemperatur	der Fettsäuren: Erstarrungstemperatur	Refraktionsgrade (Zeiss) der Fette bei 25°	der Fette bei 40°	der Fettsäuren bei 25°	der Fettsäuren bei 40°
Aprikosenkernöl	0,915 —9204			— 14 bis — 20	2 — 5	0	64,2—66,6	54,8		
Cottonöl	0,925 — 950	0,874		— 2	34 —40	30 —35	65,8—69,4	59,0		47,0—48,5
Crotonöl	0,940 — 960	0,8725		— 16		18,6—19				
Curkasöl	0,920 — 924		— 4	— 8	24 —30,5	25,7—28,6	67,4—64,7			
Delphinthran	0,9175— 918			+ 5 bis — 3						
Erdnussöl	0,9167— 922	0,8673		— 3 - — 4	27,7—32	28 —31,5	63,0—69	41,2—57,1		44,9
Hanföl	0,9258		— 27		17 —19	14 —16,6				
Hederichöl	0,9175			— 8						
Holzöl (Tungöl)	0,936 —9405			unter — 17	30 —37	31 —37				
Kastoröl	0,9199				29	23 —24				
Kürbiskernöl	0,9231				25,5—29	23 —25	71,8	63,3	61,0	52,2
Leberthran	0,923 — 928	0,8742		0 bis — 10	19 —21	15,5—24	73,5—78,8	67,3—68,5	63 —64,0	54,3—57,8
Leinöl	0,9315— 937	0,8809	— 16 bis — 20		17 —22,5	19 —21,6	81,2	72		57,8
Maisöl	0,9215—9327			— 10 - — 15	18 —20	14 —16	67,6—69,4	61		
Mandelöl	0,9177—9198		— 20 bis — 25	— 10 - — 20	13 —15,5	9,5—12	64 —68,8	56,2	52,0	43,8
Meerschweinthran	0,926	0,8714		— 16						
Menhadenthran	0,932	0,8774		— 4		27,6—28,2				
Mohnöl	0,9249—9265	0,8725	— 18		19,5—20,5	16,5—17,25	72 —74,5	63,5	57,9	49,7
Nussöl	0,926 —9277	0,871		— 27 -	19 —20	13,5—16,5	75,9	66,4	61,1	52,6
Olivenkernöl	0,9184—9193									
Olivenöl	0,9145—9170	0,864	2,5	— 2 - + 4	26 —28	19 —26	61 —62,8	52,7—55	48,8—51,0	40,8—42,5
Pfirsichkernöl	0,918	0,889		— 12	8,5—10	7 — 9	65,7—67,2	57,0—58,1	52,8	44,6
Ricinusöl	0,9655	0,9096		— 17 - — 18	13	3 ?	76,3	70,7	65,0	57,0
Robbenthran	0,9168— 930	0,8733		— 2 - — 3	22 —23	15,5—15,9				
Rüböl	0,9142—9156	0,8632	— 4	— 2 - — 3	18 —21	11,7—18,5	66,6—68	57,9—59,4	54,8—56	46,8—47,5
Senföl	0,916 — 920			— 16	15 —17	15,5				
Sesamöl	0,921 —9237	0,8679	— 5		23 —26	18,5—23,8	67,3—69	58,7—59,2	53,2	45 —46,0
Sonnenblumenöl	0,924 —9268	0,9184 ?	— 16	— 16 - — 18	22 —24	17 —18	72,2			
Specköl	0,912 —9167		+ 6 bis 8							
Spermöl	0,844 —8808	0,833								
Walfischthran	0,924 — 927	0,8725	etc.	— 2	27	22,9—23,9				

eines Fasses, von oben, der Mitte und dem Boden, gleichmässig Proben entnommen werden. Dass die Aufbewahrung derartig veränderlicher Substanzen, wie es die Fette immerhin sind, in gut schliessenden Gefässen und geschützt vor Sonnenlicht zu geschehen und die Untersuchung baldmöglichst zu erfolgen hat, versteht sich von selbst.

Häufiger als bei den Oelen enthalten die Fette Fremdkörper: Schmutz, Hautfragmente oder Pflanzentheile, aber auch Stärke, Thon, Kreide etc. Ueber ihre Entfernung und Bestimmung ist oben das Nöthige gesagt. Zu den festen Fetten rechnet man gewöhnlich auch einzelne zu den Wachsen gehörige Substanzen, wie das Wollfett. Wie bei Erwähnung der flüssigen Wachse bereits gesagt, sind diese Substanzen Ester höherer Alkohole, die sich bei der Verseifung als „Unverseifbares" aus der wässerig-alkoholischen Seifenlauge zum Theil abscheiden. Wie diese Alkohole zu erkennen und von festen Kohlenwasserstoffen zu unterscheiden sind, ist ebenfalls schon erwähnt. Durch Reindarstellung ihrer Acetylester und durch Bestimmung der diesen zukommenden Verseifungszahl lassen sich die hier zumeist in Frage kommenden Alkohole leicht unterscheiden, wie folgende Tabelle zeigt:

Acetylverbindung aus	Verseifungszahlen
Cetylalkohol	197,2
Cerylalkohol	132,1
Myricylalkohol	113,4
Cholesterin	135,3
Paraffin und Ceresin	0

Die empfindliche Farbenreaktion des Cholesterins mit Chloroform und Schwefelsäure wurde ebenfalls oben schon beschrieben.

Für die festen Fette besonders charakteristisch sind ihre Schmelz- und Erstarrungstemperatur, ebenso diejenigen ihrer Säuren, die allerdings für verschiedene Muster in ziemlich weiten Grenzen variiren. Die von verschiedenen Autoren gefundenen Grenzwerthe finden sich in folgender Tabelle vereinigt.

Auch die Refraktometergrade sind beigefügt für die Fette und ihre Fettsäuren.

Weniger charakteristisch sind die ebenfalls angeführten specifischen Gewichte.

Von den quantitativen Reaktionen sind Jod- und Acetylzahl-Bestimmungen meist wenig entscheidend. Grössere Unterschiede als bei den Oelen zeigen hier die Verseifungszahlen, da Säuren der verschiedensten Molekulargrösse in den festen Fetten vorhanden sind. Die Hehner'sche Zahl ist von der sonst üblichen (95—96) besonders abweichend beim Butterfett (87—89), beim Kokosöl und einigen

Tabelle III.

Physikalische Konstanten der festen Fette.

Art des Fettes	Specifisches Gewicht bei 15° C.	Specifisches Gewicht bei 98—99° C.	der Fette: Schmelztemperatur	der Fette: Erstarrungstemperatur	der Fettsäuren: Schmelztemperatur	der Fettsäuren: Erstarrungstemperatur	Refraktionsgrade (Zeiss) der Fette bei 25° C.	Refraktionsgrade (Zeiss) der Fette bei 40° C.	Refraktionsgrade (Zeiss) der Fettsäuren bei 25° C.	Refraktionsgrade (Zeiss) der Fettsäuren bei 40° C.
Baumwollstearin	0,923		26 —31	16 —21	27 —30	21 —28				
Butterfett	0,936 —946	0,865 —868	28 —34,7	19 —23	38 —45	33 —38	48 —52,5	40,5—49		
Cakaobutter	0,945 —981	0,858	28 —34	23 —27	48 —58	41 —48		46 —47,8		
Cokosnussbutter	0,9245	0,863 —8736	23 —28	22 —23	24 —27	21 —25	42,5—43,2	33,5—35,5	28,2	17,9—20,1
Dikafett			30 —31	34,8						
Gänsefett	0,923 —930		25 —34	18 —22	34 —40	31 —34	50 —50,5			
Hammelfett	0,937 —961	0,861 —8715	44,5—47,5	36 —41	46 —54	39 —48				
Hirschtalg	0,961 —967		49 —52	39 —40	50 —52	46 —48		44,5		
Japanwachs	0,970 —980	0,873 —8755	50,4—54,5	40,5—46	56 —57	53 —59,4				
Illipestalg	0,9175	0,8854		24,6		52,5				
Knochenfett	0,914 —926		21 —22	15 —17	41,5—45,5	39 —42,6				
Lorbeerfett	0,9332		32 —36	24 —25		14 —15 ?				
Ochsenklauenöl	0,9163—9174		10		28,5—30	26 —26,5				
Oleomargarin	0,925 —930	0,859	23 —27	20 —22	39 —45,0	39,1—42,5		48 —50,4		
Palmkernöl	0,952	0,867 —8731	25 —28	20,5	25 —28,5	20 —25,5	44,2	36,5	28,5	21,0
Palmöl	0,945	0,857 —860	27 —42,5	36 —37	47,7—50	35,8—45,5		46,5		
Pferdefett	0,9189	0,861	34 —39	20 —30	36 —42	30 —33		53,7		
Rindertalg	0,943 —953	0,860 —863	40 —48,5	27 —37	43 —47	38,5—46,5		45,5—49		
Schweineschmalz	0,931 —938	0,861	36 —45,5	27 —30	43 —47	39 —42	56,8—59,6	44,8—53		
Sheabutter	0,9175—955	0,859	28 —29	21 —22	56	53,8				
Chinesischer Talg	0,9182—9217		36,5—44	27,2—31,1	53 —56,9	45,2—47,9				
Wollfett	0,9173		39 —42,5		41,8	40				

anderen, die eine grössere Menge niederer, wasserlöslicher Säuren enthalten. Bei diesen ist auch die Reichert-Meissl'sche Zahl eine beträchtliche, vor Allem beim Butterfett, für das sie die zuverlässigste Konstante bildet. Folgende Tabelle vereinigt die wichtigsten hierher gehörigen Zahlenwerthe.

Tabelle IV.

Chemische Konstanten der festen Fette.

Art des Fettes	Hehner'sche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl der Fette			Jodzahl der Fettsäuren	Reichert-Meissl'sche Zahl
			Min.	Max.	Mittel		
Baumwollstearin	normal	194,6	88,7	93,6	91,0	94,3	
Butterfett	87 —91	222 —232	25,7	38,0	33,3	28 —31	26—32
Cakaobutter	normal	192 —202	33	41,7	34,5	39,1	
Cokosnussbutter	89,6	253,4—268,4	7,9	9,4	8,8	8,4— 9,3	7—8
Dikafett	normal		30,9	31,3	31,1		
Gänsefett		184 —198			71,5		
Hammeltalg		195,2	32,7	46,2	42		
Hirschtalg		195,1—199,9	20,5	35,0	30	23,6—28,2	
Japanwachs		214 —222	4,2	6,6	6,0		
Illipestalg		188,4—199,9	50,1 (29,9 ?)	60,4	55		
Knochenfett		190,9	46,3	55,0	52	57,4	
Lorbeerfett		197,5—198,9	49	80	64		
Ochsenklauenöl		189 —197,4	65,2	72,4	71,1	68,4—75,8	
Oleomargarin		195 —197,4	43,8	60	53		
Palmkernöl	91,1	246 —250	50,3	17,5	14	12 —13,6	5
Palmöl	normal	201 —202	50,3	53,9	51	53,3	
Pferdefett		195,1—199,5	71,4	86,1	78,7	74,4—88,9	
Rindertalg		193 —200	36	44	41	25,9—32,8	
Schweineschmalz		195,3—196,6	56	63	59	64,2	
Sheabutter		178,8—192,3	56,2	56,9	56,5		
Chinesisches Talg		198,5—202,1	28,5	37,7	33	30,3—39,5	
Wollfett		77,8—127,0	25,8	28,9	28		

Specielle Methoden der Oel- und Fettindustrie.

Von

Dr. **Rob. Henriques.**

I. Oelsaaten, Oelkuchen, Rohfette etc.

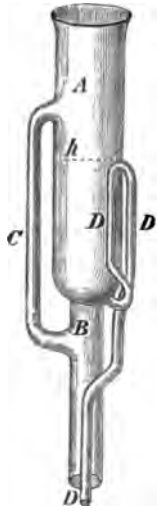
Um den Fettgehalt der Rohmaterialien für die Oel- und Fettgewinnung zu bestimmen, werden dieselben in möglichst fein zerkleinertem Zustand mit Aether, Petroläther oder ähnlichen Lösungsmitteln extrahirt. Das Zerkleinern der harten Oelsaaten kann durch Quetschen im Porzellanmörser geschehen, den man, um bereits ausgeflossenes Fett nicht zu verlieren, nachher mit dem Extraktionsmittel ausspült. Auch mittels einer gewöhnlichen Kaffeemühle lassen sich Oelsaaten gut vermahlen, doch sind dabei Verluste an Oel nicht ganz zu vermeiden. Eine kleine Laboratoriumsmühle, deren Dimensionen es erlauben, sie mitsammt der in ihr gemahlenen Probe in den Extraktionsapparat zu bringen, hat Max Lehmann[1]) konstruirt. Ist der Feuchtigkeitsgehalt der Substanzen ein beträchtlicher, so werden dieselben, wo dies ohne Veränderung des Fettes angängig ist, zuvor im Trockenschrank getrocknet. Ist aber eine Oxydation oder der Verlust flüchtiger Antheile hierbei zu befürchten, so gelingt die Extraktion des Fettes auch aus den feuchten Substanzen bei Verwendung von Aethyläther. Petroläther (vollkommen unterhalb 80° siedend), Schwefelkohlenstoff oder Chloroform sind nur bei trocknen Substanzen zu verwenden.

Von den vielen vorgeschlagenen Extraktionsapparaten erfreut sich derjenige von Soxhlet weitester Verbreitung; er ist in beistehender Figur abgebildet. Man füllt eine gewogene Menge (20—50 g) der Substanz in eine Hülse aus Filtrirpapier, die man entweder fertig beziehen

[1]) Chem.-Ztg. 1894, 412.

oder durch Rollen des Papiers um ein cylindrisches Holzstück selbst herstellen kann. Alsdann verbindet man das Rohr *B* mit einem Kölbchen von 100 — 200 ccm Inhalt, giesst das Extraktionsmittel bei *A* auf, bis es durch den Heber *D* abfliesst, giebt noch eine weitere kleine Menge hinzu, verbindet *A* mit einem Rückflusskühler und erwärmt das Kölbchen auf dem Wasserbade.

Fig. 43.



Ist die Extraktion beendet (Dauer meist 6 — 8 Stunden), so hört man mit dem Erwärmen auf, destillirt den Inhalt des Kölbchens auf dem Wasserbade ab, trocknet und wägt. Da Aethyläther aus feuchten Substanzen nicht nur bedeutende Mengen Wasser, sondern auch Nichtfette zu lösen vermag, so thut man gut, bei Verwendung desselben nach dem Abdestilliren das Fett nochmals mit Petroläther aufzunehmen.

Das Trocknen kann in der Weise geschehen, dass man das Kölbchen einige Stunden in einen auf 100 bis 105° geheizten Trockenkasten legt oder noch besser, indem man dasselbe in einem Paraffinbade auf dieselbe Temperatur erhitzt und mit Hülfe eines doppelt durchbohrten Korks einen langsamen Strom trockener Kohlensäure oder Wasserstoff über die Oberfläche des geschmolzenen Fettes streichen lässt. Die Natur des extrahirten Fettes wird nach den im vorigen Kapitel besprochenen Methoden bestimmt. Bei Oelsaaten und Oelkuchen lehrt eine genaue mikroskopische Betrachtung deren Herkunft, Reinheit etc. kennen. Es muss in dieser Hinsicht auf Specialwerke, wie J. König, Untersuchung landwirthschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, S. 244 und 278 ff. verwiesen werden.

II. Seife.

Als Seifen werden die Metallsalze der höheren Fettsäuren bezeichnet. Von industrieller Bedeutung sind von denselben hauptsächlich die Kali- und Natronseifen[1]).

Die Kaliseifen (weiche, Schmierseifen), durch Kochen der Fette mit Kalilauge oder durch Sättigen von Fettsäuren (Oleïn) mit Pottasche oder Kalilauge hergestellt, erfahren eine weitere Trennung ihrer Bestandtheile

[1]) Ueber Seifen von Schwermetallen, die als Sikkative technische Verwendung finden, siehe unter „Firnisse und Anstrichfarben“. Bleiseifen finden medicinische Verwendung, Kalk- und Thonerdeseifen sind in den sog. konsistenten Fetten vorhanden. Auch Ammoniakseifen werden ab und zu gebraucht, so als benzinlösliche Seifen in der „chemischen Wäsche“.

nicht. Sie enthalten demgemäss, falls aus Fetten gewonnen, neben dem fettsauren Kali noch das gesammte aus diesen abgespaltene Glycerin, überschüssige Lauge oder Fett, Salze und alle Verunreinigungen der Ausgangssubstanzen.

Unter den Natronseifen unterscheidet man zwischen Kernseifen, geschliffenen und gefüllten Seifen. Kernseifen nennt man die reinsten Produkte. Zu ihrer Darstellung salzt man nach dem Verseifen der Fette mit Natronlauge die reinen Alkalisalze mit Kochsalz aus, vereinigt die sich ausscheidenden krümligen Massen, reinigt dieselben und presst sie aus. Die geschliffenen Seifen (Halbkernseifen) werden durch Kochen von Kernseifen mit Wasser, schwacher Natron- oder Pottaschelauge bereitet; sie sind also als Streckungen der Kernseifen mit Wasser zu betrachten. Bei Herstellung der gefüllten Seife endlich, die zumeist ganz oder doch zum grössten Theil aus Kokosnussöl gewonnen wird, unterbleibt das Aussalzen. Sie entspricht in ihrem Charakter also völlig den Kaliseifen. Ausser den hier erwähnten Beimengungen werden den technischen Seifen noch eine Reihe anderer Substanzen zugefügt, theils als Füllmittel, theils auch für specielle, in Wirklichkeit existirende oder auch nur eingebildete Reinigungszwecke. Solche Zusätze sind Wasserglas, Borax, Glaubersalz, Kochsalz, Chlorkalium, Soda und Pottasche, Thonerdenatron, Pflanzenfaser, ferner Stärke, Thon, Kreide, Zucker, Alkohol, Glycerin, endlich anorganische und organische Farbstoffe, Antiseptika, ätherische Oele und andere Parfums. An Stelle der Fette tritt auch zum Theil Kolophonium (Harzseife).

Für den Werth einer Seife ist in erster Linie maassgebend der Gehalt an Fettsäuren und an Alkali. Harte Kernseifen sollen mindestens 60%, Halbkernseifen 46% und weiche Seifen 40% Fettsäure enthalten. Ebenso sollten Harzseifen höchstens 20% Kolophonium enthalten. Daneben wird in den meisten Fällen bestimmt: der Wassergehalt, das Neutralfett und der etwaige Harzgehalt.

1. Herstellung des Durchschnittsmusters. Da die stets stark wasserhaltige Seife in Berührung mit der Luft rasch austrocknet, so darf die Aussenkruste von Seifenstücken niemals zur Analyse mitverwendet werden. Man benutzt vielmehr nur den inneren Kern der Stücke hierzu, aus dem man auf übliche Weise das Analysenmuster herausschneidet. Dasselbe wird sodann fein geschabt und in einer luftdicht verschlossenen Flasche aufbewahrt. Auch bei weichen (Schmier-) Seifen soll das Analysenmaterial stets dem inneren Theil entnommen werden, da die äusseren Lagen wasserärmer zu sein pflegen.

2. Wasserbestimmung. Da die Seifen beim Erwärmen schmelzen und sich hierauf mit einem dünnen Häutchen überziehen, das ein weiteres Trocknen sehr erschwert, so wiegt man zweckmässig ein mit einem

Glasstäbchen versehenes und etwa zu einem Drittel mit ausgeglühtem Sand versehenes Schälchen ab, fügt 5 — 10 g des geschabten Durchschnittsmusters hinzu, wägt und erwärmt unter öfterem Umrühren im Trockenschrank zunächst zweckmässig bei 60—70°, dann, wenn kein Schmelzen mehr zu befürchten steht, bei 100—105° zur Gewichtskonstanz.

Weniger zu empfehlen ist es, die Probe in einem im Sandbad stehenden Tiegel direkt unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange zu erhitzen, bis eine über den Tiegel gehaltene Glasplatte nicht mehr beschlägt. Nach beiden Methoden ergiebt sich der Wassergehalt natürlich nur dann, wenn andere flüchtige Bestandtheile, wie Alkohol, Glycerin, ätherische Oele, Benzin, Terpentinöl etc. nicht vorhanden sind. Ist dies der Fall, so findet man den Wassergehalt nach Bestimmung aller anderen Bestandtheile aus der Differenz, ein Verfahren, das für zuverlässige Analysen fast überall vorzuziehen sein dürfte.

8. Bestimmung der anorganischen Füllmittel. Etwa 30 g der Seife werden mit absolutem Alkohol gekocht. Dabei gehen das fettsaure und das freie Alkali, ebenso Glycerin, Alkohol und ähnliche Substanzen in Lösung, während kohlensaures, kieselsaures und borsaures Alkali, Sulfate und Chloride neben anderen alkoholunlöslichen Füllmitteln ungelöst bleiben. Man filtrirt ab und wäscht mit Alkohol aus. Hierauf behandelt man den hinterbliebenen Rückstand mit siedendem Wasser und bestimmt im ganzen Filtrat oder einem aliquoten Theil desselben einerseits das in Lösung gegangene, an Kohlensäure, Bor- oder Kieselsäure gebundene Alkali durch Titration mit Salzsäure, unter Verwendung von Methylorange als Indikator, andrerseits auf bekannte Weise diese Säuren selbst, ebenso schliesslich Sulfate und Chloride, die als Verunreinigungen oder auch als absichtliche Zusätze zugegen sein können. Die Analyse der anorganischen wasserunlöslichen Füllmittel erfolgt ebenfalls auf allgemein bekannte Weise.

Ist die zur Analyse vorliegende Seife stark wasserhaltig, so muss dem Auskochen mit absolutem Alkohol ein Trocknen des Materials bei 100° vorausgehen, da andernfalls in dem entstehenden verdünnten Alkohol auch Chloride etc. löslich wären. Bei dieser Procedur werden allerdings andrerseits flüchtige Bestandtheile verloren gehen können.

Ed. Spaeth[1]) empfiehlt einen etwas anderen Analysengang, der den Vortheil hat, das lästige Auskochen mit den grossen Mengen absoluten Alkohols zu vermeiden. Er wägt die Seife in einem von ihm schon früher[2]) näher beschriebenen Wägegläschen, einem kleinen mit

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, 5.

[2]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, 513.

Deckel versehenen Gefäss, das im Boden und im Deckel je 3 Oeffnungen besitzt und so gearbeitet ist, dass es in einem Extraktionsapparat Platz findet. Man füllt das Gläschen mit einer ausgeglühten Asbestschicht, legt eine Scheibe Filtrirpapier und eine perforirte Glasplatte auf und wägt den Apparat zuerst trocken und leer, dann mit dem Analysenmaterial. Hierauf trocknet man die Seife erst bei niedriger, dann bei allmählich steigender Temperatur, so dass kein Schmelzen dabei stattfindet. Nach vollendeter Trocknung wägt man und bringt dann den ganzen Apparat ohne Deckel in einen Soxhlet'schen Extraktionsapparat, wo man ihn heiss mit absolutem Alkohol extrahirt. Nach Beendigung dieser Operation trocknet man das Wägegläschen, wägt und findet so das Gewicht des alkoholunlöslichen Füllmaterials, dessen weitere Behandlung, wie oben angegeben, erfolgt. In der alkoholischen Seifenlösung kann etwa vorhandenes freies Alkali oder freie Fettsäure direkt titrirt werden (s. unter 5). In Betreff des weiteren Analysengangs und einzelner Kunstgriffe für die Seifenanalyse sei auf die inhaltsreiche Originalarbeit verwiesen.

4. Bestimmung des Gesammtfettes und des Gesammtalkali. (Summe des freien und des gebundenen Alkali.) Diese Bestimmungen werden zweckmässig stets gemeinsam ausgeführt, indem man eine gewogene Seifenmenge mit einer gemessenen Menge gestellter Säure zersetzt, ein Lösungsmittel für die Fettsäuren hinzusetzt, und nun einerseits durch Rücktitration der wässrigen Lösung die durch das Alkali gebundene Säuremenge, andrerseits durch Verdunsten und Trocknen aliquoter Theile der Fettsäurelösung das Gesammtgewicht dieser Säuren bestimmt.

Fig. 44.

Von den für diesen Zweck vorgeschlagenen Apparaten empfiehlt sich am meisten die Huggenberg'sche Scheidebürette[1]). Dieser unten mit Glashahn, oben mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Apparat fasst etwa 160 ccm und erhält, um bei genauer Eintheilung nicht zu umfangreich zu werden, drei birnförmige Erweiterungen. Die Höhe beträgt 53 cm; die oberste Marke befindet sich 150 cm vom Hahn entfernt, so dass ein bequemes Schütteln der Flüssigkeiten möglich ist. Der Apparat ist an verschiedenen Stellen verengt, und zwar bei 2 ccm, von 60—64, 88—90 und 148—150 ccm. An diesen Stellen befindet sich eine Theilung in Zehntel ccm. Zur Ausführung der Bestimmungen löst man 3 — 5 g des Durchschnittsmusters in 36 bis 40 ccm Wasser unter Erwärmen auf und füllt die Flüssigkeit in die mit einer abgemessenen überschüssigen Menge

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1898, 163. Verkäufer des Apparats: Paul Altmann, Berlin N.W.

(25 ccm) N.-Schwefelsäure beschickte Scheidebürette. Durch leichtes Neigen und Schütteln des Apparats wird die Zersetzung der Seifenlösung rasch bewirkt. Nach dem Erkalten füllt man bis etwa zur Mitte der obersten Birne mit Aether und schüttelt gut um, so dass alles Fett in den Aether übergeht. Die Trennungsschicht beider Flüssigkeiten ist in der Regel, und stets jedenfalls bei ungefüllten Seifen, scharf begrenzt. Der eingeschliffene Stöpsel der Bürette besitzt seitlich ein kleines Loch, dem ein gleiches im Halse des Apparates entspricht, so dass durch eine bestimmte Stellung des Stöpsels der Gasdruck im Innern ausgeglichen und durch eine weitere Drehung dann wieder der hermetische Verschluss herbeigeführt werden kann. Das ist von besonderem Vortheil bei den meist stark sodahaltigen Seifenpulvern, von welchen man etwa 3 g abwägt und mit 30 — 40 ccm N.-Schwefelsäure versetzt. Durch leichtes Schwenken und allmähliches Abblasen der Kohlensäure wird ein Ueberschäumen der Flüssigkeit vermieden. — Man lässt jetzt aus der Bürette die saure, wässrige Flüssigkeit sorgfältig in ein Becherglas ab, spült 2 — 3 mal mit Wasser nach und titrirt die vereinigte Flüssigkeit mit $^1/_2$ N.-Alkali zurück. Man findet so die Summe des vorhandenen freien und gebundenen Aetzalkali, die man als Na_2O oder K_2O berechnet. Ist kohlensaures, kieselsaures oder borsaures Alkali in der Seife vorhanden, so darf zu dieser Bestimmung nur der alkohollösliche Theil (s. unter 3) herangezogen werden.

Die ätherische Flüssigkeit in der Bürette füllt man jetzt mit Aether bis 148 oder 149 ccm auf, mischt gut und liest die Gesammtmenge oben direkt auf Zehntel ccm genau ab. Alsdann verdrängt man das in der Spitze und Bohrung des Hahns befindliche Wasser durch Abfliessenlassen von ca. 1 ccm Fettsäurelösung und lässt nun ein beliebiges genau abgelesenes Quantum derselben — 25 oder 50 ccm — in ein tarirtes Kölbchen ab, verdunstet den Aether, trocknet den Rückstand zur Gewichtskonstanz und berechnet die gewogene Menge Fettsäurehydrat (das etwaiges Neutralfett in sich schliesst), auf das ganze Quantum und auf Procente der Seife. Bei Berechnung der Seife selbst darf natürlich nicht Alkali und Fettsäurehydrat einfach addirt werden, sondern es ist auf je 1 Mol. Fettsäurehydrate ein Mol. H_2O abzuziehen, wozu bei Gegenwart freien Alkalis allerdings noch eine Säurezahl-Bestimmung der Fettsäuren (s. Beispiel nächste Seite) nöthig ist.

Enthält die Seife Fettsäuren, die leicht flüchtig (Kokosseifen) oder leicht oxydabel (Leinölseifen) sind, so trocknet man zweckmässig die Aetherlösung einige Stunden mit Chlorcalcium, giesst erst dann in den tarirten Kolben ab, wäscht das Chlorcalcium mit trockenem Aether aus, verdunstet nun bei einer 55° nicht übersteigenden Temperatur und wiegt nach kurzem Trocknen. Statt die Fettsäuren selbst zu wiegen, kann man

auch, in Verfolg einer Anregung von Hefelmann und Steiner[1]), sie in Form ihrer Alkaliseifen trocknen und wiegen, da diese weder so flüchtig noch so oxydabel sind, wie die Säuren selbst. Man dampft eine aliquote Menge der ätherischen Fettsäurelösung in einem kleinen Kolben ab, löst in wenig Alkohol und titrirt nun genau mit alkoholischer $^1/_2$ N.-Natronlauge[2]). Dann wird die alkoholische Seifenlösung vom grösseren Theil des Alkohols befreit, quantitativ in eine kleine gewogene Schale — mit oder ohne Sand — übergeführt, die Seifenlösung bei 100° zur Gewichtskonstanz gebracht und aus der gewogenen Seifen- und der gemessenen Alkalimenge die vorhandene Fettsäure selbst berechnet. Man erfährt so einerseits zugleich die mittlere Säurezahl der Seifen-Fettsäuren und deren mittleres Molekulargewicht, während die gewogene Menge an Natronseife andrerseits direkt den Gehalt der Untersuchungsprobe an reiner, wasserfreier Natronseife messen lässt.

Beispiel: Einwage: 3,530 g Seife. Erhaltene ätherische Fettsäurelösung 148,5 ccm. Davon 50 ccm titrirt mit 6,04 ccm $^1/_2$ N.-Na H O = 0,0664 g (Na — H). Gewogene Seife: 0,8984 g = Fettsäure: 0,8984 — 0,0664 = 0,8320 g.

$$\text{Ganze Fettsäure: } \frac{0{,}832 \cdot 148{,}5}{50} = 2{,}4413 \text{ g} = 69{,}15\,\%.$$

$$\text{Mittlere Säurezahl der Fettsäure: } \frac{6{,}04 \times 28}{0{,}832} = 203{,}3.$$

$$\text{- Mol. Gew. - - : } = 275{,}5.$$

Weniger empfehlenswerth, wenn auch in der Praxis viel angewandt, ist das ältere Verfahren zur Bestimmung des Gesammtfettes der Seifen, darin bestehend, dass man eine gewogene Menge Seife mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure so lange erwärmt, bis die Fettsäuren in völlig klarer Schicht obenauf schwimmen, und dann erkalten lässt, wobei die Säuren meist erstarren. Ist dies nicht oder nicht völlig der Fall, so setzt man eine der Seifenmenge etwa gleiche gewogene Menge Stearinsäure oder Hartparaffin hinzu und lässt nach nochmaligem Schmelzen die Fettschicht erstarren. Alsdann giesst man die wässrige Lauge ab, schmilzt noch zweimal mit reinem Wasser um, entfernt dann das Wasser möglichst vollständig aus dem Fettkuchen (Abwischen mit Filtrirpapier), trocknet zur annähernden Gewichtskonstanz und wägt. Nach Abzug des Gewichts der Zusatzsubstanz erhält man die Menge des Gesammtfettes. — Das Verfahren giebt nur bei grossen Einwagen und sorgfältiger Vermeidung von Einschlüssen in den erstarrten Fettkuchen annähernd

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1897, 393.

[2]) Hefelmann und Steiner empfehlen alkoholische Kalilauge. Da Kalikarbonat in Alkohol nicht unschwer löslich ist, bevorzuge ich die stets karbonatfreie Aetznatronlauge.

richtige Resultate. — Nimmt man auch bei dieser Bestimmung die Zersetzung der Seife mit einer gemessenen Menge gestellter Säure vor, so kann das Gesammtalkali ebenso wie oben in den gesammelten wässrigen Laugen bestimmt werden. Das nach einer dieser Methoden bestimmte Gesammtfett ist nur dann als „Fettsäure" in Rechnung zu ziehen, wenn die Seife frei ist von Neutralfett (überfettete Seifen), Harz oder unverseifbaren Substanzen. Die eventuelle Trennung dieser Bestandtheile und die Bestimmung der freien Fettsäuren erfolgt nach den in der Fettanalyse bereits angegebenen Untersuchungsmethoden.

5. Bestimmung von freiem Alkali und freier Fettsäure. Ein Ueberschuss von Alkali in den Seifen giebt sich durch die Rothfärbung zu erkennen, die die mit absolutem Alkohol erhaltene Seifenlösung bei Zusatz von Phenolphtaleïn annimmt. Wässrige Seifenlösung färbt sich dagegen mit diesem Reagens stets roth, da mit Wasser stets partielle Dissociation der fettsauren Salze eintritt. Titrirt man die alkoholische filtrirte Seifenlösung unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit gestellter Säure, so lässt sich der Alkaliüberschuss direkt bestimmen. Die Differenz des Gesammt- und des freien Alkali ergiebt das an Fettsäuren gebundene Alkali. Reagirt die Alkohollösung im Gegentheil sauer (z. B. bei Seifenpulvern, die nicht durch Sieden, sondern durch Mischen hergestellt werden), so lässt sich die freie Fettsäure in derselben durch Titration mit $^1/_2$ N.-Kalilauge genügend genau bestimmen, da in der alkoholischen Seifenlösung diese stets in geringer Menge vorhandene freie Fettsäure sich unschwer löst. Wm. Waltke & Co.[1]) machen darauf aufmerksam, dass, wenn man das freie Aetzalkali der Seife in der alkoholischen Seifenlösung so titriren wolle, wie eben erwähnt, die Seife nicht vorher getrocknet werden dürfe, da sie sich sonst karbonisire. Sie empfehlen für die Bestimmung der gleichen Konstante eine etwas umständlichere Methode: 5 g Seife werden in einem geräumigen Kolben in heissem Wasser gelöst und unter gutem Rühren in ca. 100 ccm einer 5%-igen Chlorbaryum-Lösung allmählich eingetragen. Man filtrirt dann durch ein Faltenfilter die Barytseifen ab, wäscht sie aus und titrirt im Filtrat das überschüssige Na H O mit $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure.

6. Bestimmung von Neutralfett. Enthält eine Seife noch unverseiftes Fett (überfettete Seife), so bestimmt man auch dieses am bequemsten mit der schon erhaltenen ätherischen Fettsäurelösung in der Huggenberg'schen Bürette. Man nimmt hierzu einen frischen aliquoten Theil derselben und bestimmt nach den bekannten Methoden der Fettanalyse zuerst die Säure- und dann die Aetherzahl, welch' letztere der

[1]) Chem.-Ztg. 1897, 137.

Verseifungszahl des Neutralfetts entspricht. Die Menge des letzteren kann man alsdann genügend genau berechnen unter der Annahme, dass seine Verseifungszahl um 5% kleiner ist als die mittlere Säurezahl der Gesammtfettsäuren.

7. **Bestimmung organischer Zusatzstoffe.** Als organische Zusatzstoffe kommen in Seife vor: Zucker, Stärke, Dextrin, Alkohol, Glycerin (transparente Seifen), Gelatine (Karrageen-Seife), Pflanzenfaser (Ubrigin), Phenole und Theerkohlenwasserstoffe (medicinische Seifen). Die mikroskopische Betrachtung des alkoholunlöslichen Rückstandes wird schon manche dieser Substanzen entdecken lassen, wie Dextrin oder Cellulose.

Stärke wird durch die bekannte Jodreaktion nachgewiesen, Gelatine durch ihre Löslichkeit in heissem Wasser und die Fällung mit Tannin; sie giebt sich auch durch ihren Geruch beim Erhitzen zu erkennen.

Der Nachweis und die Bestimmung von freiem Glycerin wird im nächsten Kapitel („Kerzenmaterialien", s. S. 144 u. 156) ausführlich behandelt und kann daher hier übergangen werden.

Alkohol, der sich in gewissen transparenten Seifen findet, wird aus dem Oelbade bei 110 — 120° abdestillirt (zweckmässig leitet man gleichzeitig einen schwachen Luftstrom durch das Destillationsgefäss) und an der Jodoformreaktion erkannt. Man versetzt hierzu einige ccm des Destillats mit 5 ccm 10%-iger Kalilauge, erwärmt auf 40—50° und fügt eine mit Jod gesättigte 10—20%-ige Jodkaliumlösung hinzu. Sollte beim Schütteln die braune Jodfarbe nicht verschwinden, so fehlt es an Alkali. Bei Gegenwart von Alkohol scheidet sich Jodoform sofort oder nach kurzem Stehen in gelben hexagonalen, charakteristisch riechenden Blättchen aus. Kommt es darauf an, den Alkohol quantitativ zu bestimmen, so destillirt man diesen mit Hülfe eines Dampfstroms aus einer grösseren Menge der Seife ab und bestimmt das Volumen und specifische Gewicht des wässrig-alkoholischen Destillats, woraus sich die Menge des übergegangenen Alkohols auf einfache Weise berechnen lässt.

Rohrzucker, ebenfalls für transparente Seifen angewendet, wird nach dem Invertiren mit Säuren auf bekannte Weise mit Fehling'scher Lösung bestimmt, oder auch unter Benutzung des Polarimeters[1]).

Dextrin wird aus seiner koncentrirten Lösung in kaltem Wasser mit Alkohol ausgefällt und lässt sich nach der Verzuckerung mit Fehling'scher Lösung erkennen und bestimmen.

Zur Bestimmung der Phenole (Phenol, Kresol etc.) in medicinischen Seifen endlich sind eine grosse Reihe von nicht immer zuver-

[1]) J. A. Wilson, Chem. News 1891, 28.

lässigen Methoden vorgeschlagen worden (vgl. II, 755). Die besten dürften folgende zwei sein:

H. Fresenius und C. Makin[1]) unterwerfen die mit Mineralsäure angesäuerte Seife einer 1 stündigen Wasserdampf-Destillation und bestimmen im Destillat die Phenole nach der Methode von Koppeschaar[2]), (statt derer man auch diejenige von Messinger und Vortmann[3]) wählen kann) indem sie eine aliquote Menge Natriumbromat und Natriumbromid hinzugeben. Nach halbstündiger Einwirkung derselben versetzt man mit Jodkaliumlösung und titrirt das in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfat zurück.

W. Spalteholz[3]) bemerkt dagegen mit Recht, dass die genannten beiden Methoden bei Gemischen von Phenolen, deren Mengenverhältnisse unbekannt seien, versagen muss. Er erhitzt in einem kleinen Eisenkessel die Seifen vorsichtig auf 200—220° und treibt bei dieser Temperatur die in freiem Zustand vorhandenen Phenole mit Wasserdampf ab. Sind Oleïnseifen zugegen, so darf die Temperatur nicht höher als bis auf 210° gesteigert werden, da sonst Oelsäure abgespalten wird und mit übergeht. In den Destillaten erhält man neben Wasser entweder nur Phenole, wie beim Lysol, oder Gemische von Phenolen und Theerkohlenwasserstoffen, wie beim Kreolin. Am besten extrahirt man beide mit Benzol, wobei auch die wasserlöslichen Phenole aufgenommen werden, scheidet das Wasser ab und trocknet mit Natronlauge die Kohlenwasserstoffe und die Phenole. Erstere können, da sie gewöhnlich einen hohen Siedepunkt haben, aus ihrer benzolischen Lösung durch Abdampfen des Lösungsmittels isolirt und gewogen werden. Letztere werden aus der alkalischen Lösung mit Säuren gefällt, mit Aether extrahirt und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ebenfalls gewogen.

8. Prüfung der Fettsäuren. Um über die Zusammensetzung eines Seifenansatzes Aufschluss zu erhalten, muss die Natur der in ihm enthaltenen Fettsäuren (resp. Harzsäuren) näher studirt werden. Die Schmelz- und Erstarrungstemperatur der Fettsäuren, ihre Säure- und Jodzahl geben die werthvollsten Anhaltspunkte zu ihrer Erkennung nach Maassgabe des in der allgemeinen Fettanalyse näher Ausgeführten. Gemische von Säuren verschiedener Fette sind allerdings nur selten mit voller Sicherheit neben einander zu erkennen oder gar quantitativ zu bestimmen. Die Bestimmung von Harz in Seifen geschieht am besten nach der Methode von Twitchell (s. S. 120). Um den Charakter eines Fettansatzes rasch zu erkennen, kann man sich auch hier sehr zweckmässig des

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1896, 325.
[2]) s. Band II, 748.
[3]) Chem.-Ztg. 1898, 58.

Butterrefraktometers bedienen. Huggenberg[1]) hat die refraktometrischen Konstanten einer Reihe der in der Seifenindustrie gebräuchlichsten Fette und deren Fettsäuren in folgender Tabelle zusammengestellt. Aus seinen Zahlen folgt auch, dass bei reinen Leinölseifen je 1% Harzzusatz die Ablenkung um etwa 1,1 Refraktometergrade ändert.

Art des Fettes	Temperatur	Refraktometerzahl der Fette	Refraktometerzahl der Fettsäuren	Grenzlinie
Baumöl	bei 25°	61·0—62·9	—	blau breit
	- 40°	52·7	40·5	
Baum- und Sulfurōl	- 40°	—	44—47	
Cokosōl	- 25°	43·2	—	orangeroth
	- 40°	35·2	17·9	
Cottonōl	- 25°	67·6	—	blau
	- 40°	60·0	47·0	
Erdnussōl . . .	- 25°	65·8	—	blau schmal
	- 40°	57·1	44·3	
Leinōl	- 25°	81·2	—	blaugrün breit
	- 40°	72·0	57·8	
9,4% Harz 90,6% Leinōl	- 40°	—	67·8	blau
21,0% Harz 79,0% Leinōl	- 40°	—	81·6	blau
Oleïn	- 25°	—	48·8	blau breit
	- 40°	—	40·6	
Palmkernōl . . .	- 25°	44·2	28·5	orangebraun schmal
	- 40°	36·5	21·0	
Ricinusōl	- 25°	76·3	65·0	blau breit
	- 40°	68·5	57·0	
Rindstalg	- 40°	45·5	—	schwarz
	- 45°	42·9	30·5	
Sesamōl	- 25°	67·3	—	blau breit
	- 40°	59·2	46·0	
Rūbōl	- 25°	66·6	54·8	blau
	- 40°	57·9	46·8	

Vgl. auch die Refraktometer-Angaben S. 125 u. 127 (Kapitel „Fette und Oele").

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1897, 167.

III. Kerzenmaterialien.

Nachdem die Talglichter aus dem täglichen Gebrauche so gut wie ganz verschwunden sind, kennt man nur noch Stearin-, Wachs-, Paraffin- und Ceresinkerzen, wobei jedoch zu bemerken ist, dass Mischungen dieser Materialklassen sehr häufig vorkommen: Stearinkerzen erhalten oft einen geringen Zusatz von Paraffin, Wachskerzen sind fast ausnahmslos mit Ceresin oder Paraffin verfälscht, und ebenso giebt man den Paraffinkerzen meist einen kleinen Zusatz von Stearinsäure. Reine Ceresinkerzen dürften kaum noch fabricirt werden.

1. Stearinkerzen.

Als Material zur Gewinnung der Stearinkerzen-Masse kommen in erster Linie Rinder- und Hammeltalg, Knochenfett und Palmöl in Betracht. Von weniger grosser Bedeutung sind andere feste Pflanzenfette, wie chinesischer Talg, Malabar-Talg etc. In den Kerzenfabriken werden die festen Fette in drei Theile zerlegt, in das Stearin genannte Gemenge der festen Fettsäuren, das eigentliche Kerzenmaterial, in Oleïn oder Elaïn, die technische Oelsäure, die der Fabrikation von Seifen zugeführt wird, oder als Wollspicköl, zum Appretiren u. s. w. mannigfache Verwendung findet, und in Glycerin. Die Spaltung der Fette in freie Fettsäuren und Glycerin findet nach verschiedenen Verfahren statt, durch Kalk- oder Magnesiaverseifung, durch Spaltung mit Schwefelsäure oder auch mit Wasser unter starkem Druck. Die nach diesen verschiedenen Verfahren gewonnenen und durch Pressen von den flüssigen Säuren befreiten festen Fettsäuren sind nicht ganz gleichwerthig, denn während sie bei der Kalk-, Magnesia- und Wasserverseifung lediglich aus den schon in den Fetten vorhandenen Bestandtheilen (hauptsächlich Palmitin- und Stearinsäure) bestehen, bildet sich bei der Schwefelsäurebehandlung aus der Oelsäure zum Theil feste und daher gut verwendbare Isoölsäure.

A. Prüfung der Rohmaterialien.

Für die Werthbestimmung der Fette, die zur Kerzenfabrikation Verwendung finden, sind maassgebend der Gehalt an Wasser und Nichtfetten, sowie namentlich der Erstarrungspunkt der Fettsäuren. In vielen Fällen empfiehlt sich noch die Bestimmung des Unverseifbaren, der freien Säuren, des Oelsäuregehalts und der zu erzielenden Ausbeute an Glycerin. Ueber alle diese einzelnen Bestimmungen ist das Nähere bereits im vorigen Kapitel angegeben. Zu bemerken ist noch Folgendes.

1. Fette, die grosse Mengen unverseifbarer Substanzen enthalten — wie Shea-Butter, die 3—15 % Unverseifbares enthält — sind

zur Kerzenfabrikation deshalb ungeeignet, weil das Gefüge und die Transparenz des aus einem solchen Material erhaltenen „Stearins" ungenügend ist. Bei Fetten aber, die einen geringeren Gehalt unverseifbarer Substanzen enthalten, wie bei Knochenfetten, ist die vorhandene Menge Cholesterin für die Qualität des Kerzenmaterials durchaus nicht störend; hier ist man daher kaum berechtigt, für die Werthbestimmung diese Menge von dem Fettgehalt ohne Weiteres in Abzug zu bringen.

2. Der Erstarrungspunkt der Fettsäuren, nach Dalican's Vorschlag kurzweg „Talgtiter" genannt, darf als wichtigste Konstante bei der Beurtheilung der Kerzen-Rohmaterialien dienen. Je höher der Titer liegt, desto werthvoller ist das Material. Da es bei der Titerbestimmung, nach der die Talge meist gehandelt werden, auf grösste Genauigkeit und auf möglichste Vermeidung selbst von Differenzen von Zehntel-Graden ankommt, so seien die beiden zuverlässigsten Titerbestimmungsmethoden hier ausführlicher geschildert.

Nach Wolfbauer[1]) werden 120 g Fett verseift, die Fettsäuren isolirt und 2 Stunden bei 100° getrocknet (bei Gegenwart von Feuchtigkeit erhält man nach Shukoff ungenaue Titer). Die geschmolzenen Fettsäuren werden in ein $3^1/_2$ cm weites und 15 cm hohes Reagensglas bis etwa $1-1^1/_2$ cm unter den Rand gefüllt und das Glas mit einem ein genaues Thermometer tragenden Korken derart verschlossen, dass die Fettsäuren beim Erstarren bequem mit dem Thermometer gerührt werden können. Mit diesem Rühren hört man auf, sobald die anfangs klare Masse undurchsichtig wird, und beobachtet jetzt das Thermometer, dessen höchster, mehrere Minuten konstant bleibender Stand als Erstarrungspunkt angegeben wird.

Shukoff[2]) hat einen kleinen Apparat konstruirt, mittelst dessen es möglich ist, erstens mit viel weniger Substanz auszukommen, und zweitens kleine persönliche Fehler zu vermeiden, die der Wolfbauer'schen Methode eigen sind.

Der Shukoff'sche Apparat besteht aus einem Gefäss, das von einem Dewar'schen Vacuummantel umgeben ist, d. h. derart in ein grösseres Gefäss eingeschmolzen wurde, dass zwischen beiden eine Crooke'sche Leere hergestellt ist. Hierdurch soll ein zu rasches Abkühlen der Fettsäure an den Wänden vermieden werden. Die Maasse des Apparats giebt die Fig. 45 an. Man giesst 30—40 g geschmolzene Fettsäuren in das innere Gefäss, schliesst dasselbe mit einem Kork, der ein in $^1/_5$ Grade getheiltes Thermometer trägt, und wartet, bis die Temperatur auf etwa 5° oberhalb des Erstarrungspunktes gefallen ist.

[1]) Mittheil. des k. k. Technol. Gewerbemuseums 1894, No. 1—4.
[2]) Chem. Revue 1899, 11.

Hierauf schüttelt man stark und regelmässig von oben nach unten und hört damit erst auf, wenn der Inhalt deutlich trüb und undurchsichtig geworden ist. Jetzt beobachtet man das Thermometer und notirt den höchsten Stand, den dasselbe erreichte.

Während die erwähnten Verfahren den Erstarrungspunkt der Fette in der bewegten Masse bestimmen, wird er nach anderen Autoren in der ruhig erstarrenden Masse abgelesen. Man findet auf diese etwas mehr Zeit erfordernde Weise gewöhnlich Zahlen, die um rund 1° C. niedriger liegen als die nach Wolfbauer und Shukoff er-

Fig. 45.

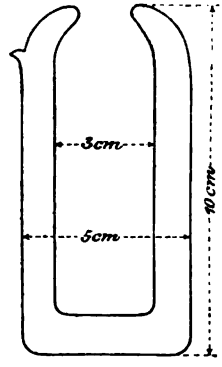
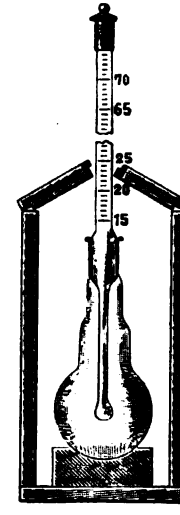


Fig. 46.



haltenen, ohne grössere Uebereinstimmung oder sonstige Vorzüge zu zeigen. Von den Verfahren, die hierher gehören, ist das bekannteste das von Finkener, welches in Deutschland zur zolltechnischen Prüfung von Kerzenstoffen vorgeschrieben ist. Den Finkener'schen Apparat zeigt Fig. 46; die ausführliche Beschreibung des Verfahrens s. Holde, Unters. d. Schmiermittel, S. 75.

Für die Fettsäuren verschiedener Rohmaterialien der Kerzenfabrikation geben de Schepper und Geitel folgende Talgtiter an:

Talg:	40—46	Knochenfett:	40,3
Margarine:	38—44	Baumwollöl:	40,0
Presstalg:	50,5	Baumwollsamenöl:	34,0
Hammeltalg:	46,1	Kokosnussöl:	23,0
Rindertalg:	44,5	Stearingrease:	44,0
Suif d'épluchures:	40,7—42,3		

3. Der Gehalt an freien Fettsäuren ist bei frischen thierischen Fetten ein ziemlich geringer. Doch kommen überseeische Talge vor, die 20% und mehr freie Fettsäuren aufweisen[1]). Für diese kann die nach den früher beschriebenen Methoden auszuführende Säurezahlbestimmung deshalb von Wichtigkeit werden, weil sich in ihnen naturgemäss nicht nur die Ausbeute an Fettsäuren und Glycerin verschiebt, sondern auch die zur Verseifung nöthige Menge Kalk und Magnesia resp. Schwefelsäure.

4. Die zu erwartende Menge fester Fettsäuren kann zur Noth mit Hülfe einer von Dalican empirisch bestimmten, und darum nicht für alle Fälle zuverlässigen Tabelle[2]) festgestellt werden. Es empfiehlt sich aber für jede Fettgattung eine besondere Tabelle sich selbst anzufertigen, in der Weise, dass aus den festen und flüssigen Fettsäuren wie sie aus dem gleichen Fette technisch gewonnen sind, Mischungen von bekanntem Gehalt hergestellt und deren Titer bestimmt werden.

Genauere Resultate erhält man durch Bestimmung der Jodzahl und Berechnung derselben auf Oelsäure (theoretische Jodzahl für reine Oelsäure: 90,1). Es ist hier aber zu berücksichtigen, dass einerseits das technische Kerzen-Stearin nie ganz ölsäurefrei ist, andererseits, wie schon oben erwähnt, bei der Schwefelsäureverseifung durch Bildung von Isoölsäure brauchbares Kerzenmaterial aus ungesättigter Säure sich bilden kann.

5. Die aus einem Fette zu erhaltende Ausbeute an Glycerin kann entweder indirekt aus der Säure- und Verseifungszahl, oder aber direkt bestimmt werden. Auch hier ist aber zu berücksichtigen, dass praktisch nie eine Glycerinausbeute erzielt werden kann, die der theoretischen genau entspricht, weil einerseits das technische Stearin stets einige Procente unverseifte Glyceride enthält, andererseits Glycerin mit Wasserdämpfen etwas flüchtig ist, so dass schon hierdurch, von anderen Fabrikationsverlusten abgesehen, eine Minderausbeute zu erwarten ist.

Zur Berechnung des Glyceringehalts wird mit ca. 5 g Fett auf bekannte Art die Säurezahl a und die Verseifungszahl b bestimmt. b — a ist also die zur Zerlegung der Glyceride verbrauchte Menge Kalihydrat, in Zehntelprocenten ausgedrückt. Da zur Abspaltung von 1 Mol. Glycerin aus 1 Mol. Triglycerid 3 Mol. Kalihydrat erforderlich sind, so ergiebt sich die aus 100 Theilen Fett zu erhaltende Glycerinmenge g aus der Formel

$$g = \frac{92(b-a)}{10(3\times 56)} = 0{,}05476\,(b-a).$$

[1]) Ueber die Gründe dieser Erscheinung s. E. Dieterich, Chem. Revue 1899, 168 und 181.

[2]) s. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, p. 232.

Für die direkte Bestimmung des Glycerins findet sich eine grosse Anzahl von Methoden beschrieben. Die zuverlässigsten sind die folgenden:

a) Methode von Benedikt und Zsigmondy[1]). Glycerin wird durch Permanganat in kalter, stark alkalischer Lösung glatt zu Oxalsäure oxydirt, nach der Gleichung

$$C_3H_8O_3 + 6O = C_2H_2O_4 + CO_2 + 3H_2O.$$

Die entstandene Oxalsäure kann in Form ihres Kalksalzes isolirt und durch Titration bestimmt werden. Da die Methode nur dann gute Resultate liefert, wenn die gegebene Vorschrift genau befolgt wird, sei diese in der Originalfassung wiedergegeben.

2—3 g des Fettes werden mit Kalihydrat und ganz reinem Methylalkohol verseift, der Alkohol durch Abdampfen verjagt, der Rückstand in heissem Wasser gelöst und die Seife mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Dann erwärmt man, bis sich die Fettsäuren klar abgeschieden haben. Bei flüssigen Fetten setzt man zweckmässig etwas hartes Paraffin hinzu, um die obenauf schwimmenden Fettsäuren bei dem nun folgenden Abkühlen, welches durch Einstellen der Schale in kaltes Wasser bewirkt wird, zum Erstarren zu bringen. Man filtrirt in einen geräumigen Kolben, wäscht gut nach, neutralisirt mit Kalilauge und setzt noch 10 g Kalihydrat hinzu. Dann lässt man bei gewöhnlicher Temperatur so viel einer ca. 5 %-igen Permanganatlösung zufliessen, bis die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern blau oder schwärzlich gefärbt ist. Statt dessen kann man auch feingepulvertes Permanganat eintragen. Sodann erhitzt man zum Kochen, wobei Manganhyperoxyd ausfällt und die Flüssigkeit roth wird, und tropft so viel wässrige, schweflige Säure hinzu, als zur Entfärbung der Flüssigkeit nothwendig ist. Man filtrirt durch ein glattes Filter von solcher Grösse, dass es mindestens die Hälfte der ganzen Flüssigkeit auf einmal aufnehmen kann, und wäscht mit siedendem Wasser sehr gut aus. Die letzten Waschwässer sind häufig durch etwas Manganhyperoxyd getrübt, diese Trübung verschwindet aber bei dem nun folgenden Ansäuern mit Essigsäure, indem die dabei freiwerdende schweflige Säure zur Wirkung gelangt. Man erhitzt bis nahe zum Sieden und fällt mit 10 ccm einer 10 %-igen Lösung von Chlorcalcium oder essigsaurem Kalk. Der Niederschlag enthält ausser oxalsaurem Kalk stets noch Kieselsäure und häufig auch etwas Gyps. Man darf ihn deshalb nach dem Glühen nicht als reinen kohlensauren Kalk, beziehungsweise als Calciumoxyd ansprechen, sondern nimmt die Bestimmung des darin enthaltenen oxalsauren Kalks am besten mittelst Titration, ent-

[1]) Chem.-Ztg. 1885, 975.

weder mit Permanganat in saurer Lösung oder nach dem Glühen alkalimetrisch, vor. Schlägt man den letzteren Weg ein, so löst man den geglühten Niederschlag in ca. $^1/_2$-Normalsalzsäure und titrirt nach Zusatz von Methylorange als Indikator mit $^1/_2$-Normalnatronlauge zurück. Der Titer der Salzsäure ist meist auf kohlensaures Natron gestellt: 106 Th. kohlensaures Natron entsprechen 92 Th. Glycerin. Die Gegenwart von flüchtigen Fettsäuren stört die Bestimmung nicht, Aethylalkohol darf hingegen nicht vorhanden sein, deshalb wird Methylalkohol zur Verseifung verwendet. Ebenso giebt die Methode nur da zuverlässige Resultate, wo reine Glycerinlösungen vorliegen, da von den organischen Verunreinigungen des Rohglycerins viele bei der Oxydation ebenfalls Oxalsäure liefern.

b) Methode von Legler und Hehner[1]). Nach dieser Methode wird das Glycerin durch Kaliumbichromat in saurer Lösung oxydirt und der Verbrauch an Oxydationsmittel durch Titration bestimmt. Es werden folgende Titerflüssigkeiten verwendet:

1. Normal-Kaliumbichromatlösung. Dieselbe enthält 74,86 g Bichromat und 150 ccm reine Schwefelsäure im Liter. Der Titer wird auf übliche Weise mit Eisendraht oder Eisenammonsulfat bestimmt. Bei obiger Stärke entspricht 1 ccm genau 0,01 g Glycerin.

2. Verdünnte Kaliumbichromatlösung. 100 ccm der vorigen Lösung werden zu 1 l verdünnt.

3. Eisenammonsulfatlösung. Sie enthält ca. 240 g des Salzes im Liter und ist auf die erste Lösung eingestellt.

3—4 g Fett werden mit alkoholischem Kali verseift und die Seifenlösung mit Wasser auf ca. 200 ccm verdünnt, dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die Fettsäuren abfiltrirt und gewaschen. Das gesammte Filtrat wird auf etwa die Hälfte eingedampft. Alsdann fügt man 25 ccm Schwefelsäure und 50 ccm der Normal-Kaliumbichromatlösung hinzu, erhitzt 2 Stunden zum Sieden und titrirt hierauf den Ueberschuss an Bichromat mit der Eisenammonlösung so zurück, dass man diese zuerst in kleinem Ueberschuss zugiebt, und nun mit der dünnen Bichromatlösung unter Verwendung von Ferricyankalium als Indikator den Ueberschuss zurückmisst. Eine neuere Modifikation der Methode s. unter „Glycerin".

Eine dritte Methode, das Acetinverfahren, wird wohl ausschliesslich zur Gehaltsbestimmung von Roh- und Reinglycerinen verwendet und findet sich darum an späterer Stelle beschrieben (s. Kapitel „Glycerin").

6. Verfälschungen der Rohmaterialien. Als Verfälschungen

[1]) Journ. soc. chem. ind. 1889, 4.

des Talgs sind beobachtet worden: Kokosnuss- und Palmkernöl, destillirtes Wollfett, Kottonöl und Baumwollstearin, Harz, Harzöl und Paraffin.

Die Gegenwart von Kokosnuss- und Palmkernöl giebt sich durch einen niedrigen Talgtiter und eine hohe Verseifungszahl zu erkennen (Verseifungszahlen von Talg: 196, Kokosnussöl: 257,3—268,4, Palmkernöl: 247,6). Zugleich wird die Jodzahl erniedrigt (Jodzahlen von Talg: 36—40, Kokosnussöl: 8—9, Palmkernöl: 10—17).

Zum Nachweis von Kottonöl und Baumwollstearin sind die S. 110 u. 111 gegebenen Farbenreaktionen mit Salpetersäure oder nach Halphen geeignet. Zur Bestätigung dient die erhöhte Jodzahl und der niedrigere Talgtiter.

Wollfett wird durch die scharfe Reaktion auf Cholesterin (Chloroform und Schwefelsäure) sicher erkannt, die sowohl direkt mit dem Rohmaterial als auch, besser, mit dem unverseifbaren Theil desselben angestellt wird. Es ist indessen daran zu denken, dass Knochenfett ebenfalls kleine Mengen — bis 1,8 % — Cholesterin enthält. Destillirtes Wollfett hat ausserdem eine hohe Säurezahl.

Harz, Harzöl und Paraffin werden nach den früher erörterten Methoden leicht erkannt.

Es muss indessen darauf verwiesen werden, dass komplicirtere Fälschungen von Talg (gleichzeitige Verwendung mehrerer Verfälschungsmittel) keineswegs immer leicht zu entdecken sind.

Palmöl wird kaum je verfälscht. Ein Zusatz von Palmkernöl liesse sich wie beim Talg nachweisen. Mit Rücksicht auf die zu erwartende Glycerinausbeute ist bei Palmöl stets die Säurezahl zu bestimmen, die bei alten Proben bis auf 80 % steigen kann. Dasselbe gilt für Knochenfett, für das im Uebrigen die Untersuchung sich wie beim Talg gestaltet.

B. Ueberwachung des Verseifungsprocesses und Prüfung der Endprodukte.

Um den Gang der Verseifung, sowohl bei der Autoklavenarbeit als auch bei der Spaltung mit Schwefelsäure zu kontroliren, bestimmt man von Zeit zu Zeit die Menge des noch unzersetzten Neutralfettes. Man zieht hierzu eine gute Durchschnittsprobe, kocht dieselbe bei der Schwefelsäureverseifung mit Wasser, bei der Kalk- und Magnesiaverseifung mit dünner Schwefel- oder Salzsäure gut aus, lässt erkalten, hebt den Fettkuchen ab und wäscht denselben säurefrei. Alsdann bestimmt man in ihm die Säure- und die Verseifungs-, resp. die Aetherzahl, die zum Schluss der Arbeit = 0 oder doch sehr gering sein soll. Das Verhältniss der festen zu den flüssigen Fettsäuren ermittelt man, wie oben, durch die Titer- oder Jodzahl-Bestimmung.

Von den Endprodukten werden im Handel die bei der Kalk- und Magnesiaverseifung erhaltenen als Saponifikat- oder Saponifikationsprodukte, diejenigen der Schwefelsäureverseifung, die stets zur Reinigung mit überhitztem Dampf destillirt werden müssen, als Destillat- oder Destillationsprodukte bezeichnet. Man spricht daher von Saponifikat- resp. Destillat-Stearin, -Oleïn und -Glycerin. Die Untersuchung des technischen Stearins (Kerzenmasse) erstreckt sich auf Bestimmung des Titers, der Säurezahl, sowie des Gehalts an Neutralfett, Paraffin oder Ceresin und Oelsäure. Zur raschen qualitativen Prüfung auf die Gegenwart von Kohlenwasserstoffen (Paraffin oder Ceresin) empfiehlt sich die im allgemeinen Theil angegebene Verseifungsprobe; auch die Methode, nach der man dieselben quantitativ bestimmen kann (direkt nach Buisine[1]), indirekt aus der Verseifungszahl), ist dort zu finden. Wie schon erwähnt, wird dem Stearinkerzenmaterial häufig eine kleine Menge Paraffin zugesetzt.

An Isoölsäure kann das technische Stearin bis 17 % enthalten. Man darf daher den Oelsäuregehalt nicht nach der Jodzahl berechnen, bestimmt denselben vielmehr richtiger, wenn auch nur annähernd, auf Grund der oben besprochenen Tabellen nach dem Talgtiter. Dagegen verräth die Anwesenheit von grösseren Mengen Isoölsäure, also eine erhöhte Jodzahl, die Gegenwart von Destillat-Stearin, da Saponifikat-Stearin diesen Körper nicht enthält. Ueber das Verhältniss von Palmitin- und Stearinsäure giebt die Säurezahl Aufschluss. Dieselbe beträgt für Palmitinsäure 218,8, für Stearinsäure 197,2.

Auch Carnaubawachs soll im technischen Stearin vorkommen (?). Die Gegenwart desselben erhöht den Schmelzpunkt bedeutend; ein Zusatz von nur 5 % schon um 10° C.

Die technische Oelsäure (Oleïn, Elaïn) kann auf ihren Gehalt an Neutralfett, gesättigten Fettsäuren und Kohlenwasserstoffen geprüft werden. Destillationsoleïn enthält häufig Kohlenwasserstoffe, die bei der Destillation der Fettsäuren erst entstanden sind, als künstliche Zusätze mithin nicht betrachtet werden können, doch kommt auch Destillationsoleïn vor, das von diesen Zersetzungsprodukten frei ist.

Zur Bestimmung der gesättigten Fettsäuren im Oleïn benutzt man die Muter-de Koningh'sche, resp. die Farnsteiner'sche Methode.

In vielen Kerzenfabriken wird der Rohtalg nicht direkt verseift, sondern durch Pressen bei mittleren Temperaturen in ungeschmolzen bleibenden Presstalg und in abfliessendes Oleomargarin zerlegt. Der erstere bildet ein verbessertes Material für die Kerzenfabrikation, während das letztere heutzutage fast ausnahmslos an die Margarine- und Speisefettindustrie übergeht. Die Untersuchung beider Antheile ist dieselbe wie die des Rohtalgs.

[1]) s. S. 151.

2. Wachskerzen.

Bienenwachs. Die Wachskerzen sollten stets aus reinem Bienenwachs gefertigt sein; für die Kirchenlichter Russlands (für die ein sehr bedeutender Theil der ganzen Wachsproduktion Verwendung findet) ist dies sogar gesetzliche Bestimmung. Trotzdem sind unverfälschte Wachskerzen im Handel kaum anzutreffen. Die gebräuchlichsten Zusätze sind Wachsarten des Pflanzenreichs, wie Carnaubawachs, ferner Stearinsäure, Talg und Harz, vor allem aber Ceresin und Paraffin. Bienenwachs enthält keine Glyceride, sondern neben freien hochmolekularen Fettsäuren (viel Cerotin- und wenig Melissinsäure) hauptsächlich Myricin (Palmitinsäure-Myricylester), Myricyl- und Cerylalkohol, daneben noch kleine Mengen Kohlenwasserstoffe und ungesättigte Säuren. Das rohe Wachs ist in der Regel gelb bis rothbräunlich gefärbt. Es besitzt den angenehmen Geruch des Honigs, eine feinkörnige Struktur und ist bei mittlerer Temperatur knetbar, bei niedriger spröde. Es enthält stets eingebettete Pollenkörner, die den Nachweis von Rohwachs mittels des Mikroskops leicht machen. Durch mehrmaliges Umschmelzen mit heissem Wasser gereinigt und durch Einwirkung der Sonne oder durch chemischen Agentien gebleicht verliert das Rohwachs seinen Farbstoff und bildet das weisse Wachs, das rein weiss oder schwach gelblich gefärbt, geruch- und geschmacklos, spröde und schwerer ist als gelbes Wachs auch zumeist einen glatten Bruch zeigt.

Ueber die Reinheit einer Wachssorte geben der Schmelzpunkt und das specifische Gewicht vorläufigen Aufschluss. Dieselben schwanken nach E. Dieterich in folgenden Grenzen:

	gelbes Wachs	weisses Wachs
spec. Gew.	0,960—0,967	0,962—0,970
Schmelzpunkt	63½—66° C.	

Auch die Jodzahl, die bei reinem gelben Wachs 9—11 beträgt, während sie für weisses Wachs niedriger liegt (rund 4), kann in Zweifelsfällen herangezogen werden.

Die wichtigsten Konstanten der Wachsanalyse sind indessen die Säure- und die Aetherzahl, sowie das Verhältniss dieser beiden Zahlen zu einander (Hübl'sche Verhältnisszahl). Die Säurezahl des gelben Wachses liegt zwischen 18 und 22 (zumeist 19—20), die Aetherzahl zwischen 73 und 79 (Verseifungszahl 91—99). Da die höheren und niedrigeren Zahlen gewöhnlich zusammen vorkommen, so schwankt der Quotient beider in engen Grenzen, nämlich zwischen 3,6—3,8 (sehr selten bis 4,1): Für weisses Wachs sind die zulässigen Grenzen etwas weiter zu stecken, nämlich für die

Säurezahl	17,2—24,3
Aetherzahl	70 —79,8
Hübl'sche Verhältnisszahl	2,9— 3,8

Die Ausführung dieser Konstantenbestimmung ist im Allgemeinen dieselbe wie bei den Fetten. Sie wird nur dadurch etwas modificirt, dass sowohl die Ester des reinen Bienenwachses als auch vor allem die üblichsten Verfälschungsmittel desselben (Ceresin und Paraffin) in Alkohol fast unlöslich sind. Dadurch, dass diese die löslichen Theile umhüllen und der Einwirkung entziehen, können leicht falsche Bestimmungen vorkommen. Es empfehlen sich daher die sub 2. beschriebenen Methoden, bei denen völlige Lösung des Wachses vorgesehen ist.

Säure- und Aetherzahl-Bestimmung: 1) 3—5 g Wachs werden mit 25 ccm 95 %-igem Alkohol einige Zeit gekocht und dann die freie Säure unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit alkoholischer $^1/_2$N.-Alkalilauge titrirt. Nachdem so die Säurezahl bestimmt ist setzt man 25 ccm $^1/_2$N.-Alkalilauge hinzu, kocht $^1/_2$—1 Stunde am Rückfluss und titrirt dann in bekannter Weise mit $^1/_2$ N.-Salzsäure zurück. Um ein Umhüllen unverseifter Theile durch die Kohlenwasserstoffe zu vermeiden, setzt man zweckmässig 10 ccm Petroleumbenzin (Schmp. 100—200°) hinzu. Berechnung der Säure- und Aetherzahl wie bei den Fetten.

2. Man löst 2 g Wachs in 25 ccm hochsiedendem Petroleumbenzin (Schmp. 100—200°) in der Wärme auf und titrirt in der klaren Lösung mit alkoholischem $^1/_2$ N.-Alkali die freie Säure. Alsdann setzt man 25 ccm N.-Alkali hinzu, erwärmt zweckmässig nochmals rasch zur klaren Lösung und lässt 12 Stunden (über Nacht) in der Kälte stehen, worauf zurücktitrirt wird. Natürlich kann man auch die Säurezahl und die Verseifungszahl nach beiden Methoden in getrennten Portionen bestimmen und daraus die Aetherzahl berechnen.

Folgende Tabelle enthält die Konstanten von reinem Bienenwachs und dessen üblichsten Verfälschungen (Durchschnittswerthe):

	Säurezahl	Aether-zahl	Verseifungs-zahl	Verhältniss-zahl
Bienenwachs, gelbes	18—21	73—78	91— 99	3,6 —4,1
- weisses. . . .	17—24	70—79	93—103	2,92—3,8
Karnaubawachs	5	71	76	14,2
Chinesisches (Insekten-) Wachs	0	93	93	
Japanwachs	20	200	220	10
Myrthenwachs	3	205	208	68,3
Walrath	3	130	133	43,3
Talg und Presstalg	10	185	195	18,5
Stearinsäure (technisch) . . .	200	0	200	
Kolophonium	162	10	172	0,062
Paraffin und Ceresin[1]) . . .	0	0	0	

[1]) Käufliches Paraffin und Ceresin sind nicht immer ganz säurefrei.

Aus diesen Zahlen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Liegt die Verseifungszahl unter 92 und ist die Verhältnisszahl zugleich die des reinen Wachses, so ist Paraffin oder Ceresin beigemengt.

Ist die Verhältnisszahl grösser als 3,8, so sind Verfälschungen mit Talg, Japanwachs, Walrath oder fremden Wachsarten wahrscheinlich. Liegt zugleich die Säurezahl unter 20, so ist Japanwachs ausgeschlossen. Eine zu kleine Verhältnisszahl (grosse Säurezahl) lässt auf Zugabe von Stearinsäure oder Harz (Kolophonium) schliessen. Zugleich aber zeigen die mitgetheilten Zahlen, dass komplicirtere Fälschungen unter gleichzeitigem Zusatz mehrerer Surrogate möglich sind, die auf diese Weise nicht erkannt werden. So würde ein Gemisch von 37½ % Japanwachs, 6½ % Stearinsäure und 56 % Ceresin, das also überhaupt kein Wachs enthält, ganz normale Zahlen ergeben. In solchen Fällen verräth sich indessen die Fälschung nicht nur an den äusseren Eigenschaften (Bruch, Geschmack), sondern auch durch folgende qualitative Prüfungen:

Entdeckung von Glyceriden. Bienenwachs enthält keine Glyceride. Verseift man darum 5—10 g der Probe und prüft auf bekannte Weise (Bildung von Oxalsäure bei der Oxydation mit Permanganat) auf Glycerin, so ist bei positivem Ausfall auf die Gegenwart von Fetten (Japanwachs, Talg) zu schliessen.

Entdeckung von Stearinsäure. Die Stearinsäure ist in Alkohol leichter löslich als die freien Säuren des Wachses. Kocht man daher 1 g Wachs mit 10 ccm Alkohol von 80 Vol.-Proc., lässt erkalten, filtrirt und setzt zum Filtrat Wasser, so trübt sich die Flüssigkeit nur sehr wenig, falls das Wachs rein ist, während sich vorhandene Stearinsäure in Flocken abscheidet. Es wird auf diese Weise noch der Zusatz von 1 % Stearinsäure erkannt. Ein Parallelversuch mit reinem Wachs ist stets daneben anzustellen.

Erkennung von Karnaubawachs. Ein Zusatz von Karnaubawachs erhöht das specifische Gewicht und den Schmelzpunkt der Probe. In Chloroform ist Karnaubawachs nicht vollständig löslich im Gegensatz zu reinem gelben Wachs[1]).

Immerhin dürfte bei komplicirteren Fälschungen die Gegenwart fremder Wachsarten nicht immer leicht festzustellen sein[2]). — Nach einem nicht ganz einfachen, von Allen[3]) angegebenen Verfahren zur Erkennung

---

[1]) Weisses Wachs ist aber ebenfalls nur unvollkommen löslich in Chloroform.

[2]) Es sei bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, dass als „weisses, raffinirtes“ oder selbst „gebleichtes Karnaubawachs“ nicht etwa chemisch veränderte, sondern mit weissem Paraffin versetzte Präparate im Handel sind.

[3]) Commercial organ. Analysis, S. 187.

von Karnaubawachs neutralisirt man das Wachs, isolirt den neutralen, die Ester enthaltenden Theil, verseift diesen, fällt mit Bleizucker die Bleisalze aus, denen man die freien Alkohole durch Extraktion mit Petroläther entzieht, und zersetzt endlich die Salze mit Salzsäure. Reines Wachs liefert so bei 62° schmelzende Palmitinsäure, Karnaubawachs — und ebenso chinesisches Wachs — bei 78° schmelzende Cerotinsäure. Bei Gemischen beider dürfte aber der Schmelzpunkt wenig entscheidend und die Bestimmung der Säurezahl eher am Platze sein: diejenige der Palmitinsäure beträgt 218,8, die der Cerotinsäure 141,7.

Entdeckung von Harz. Mit Harz versetztes Wachs giebt sich leicht durch seinen Geschmack und seine Klebrigkeit zu erkennen. Es hängt sich, im Gegensatz zu reinem Wachs, beim Kauen an die Zähne. Zum Nachweise von Harz eignet sich ferner die im vorigen Kapitel besprochene Reaktion von Liebermann (S. 120), zur quantitativen Bestimmung die Methode von Twitchell.

Nachweis von Ceresin und Paraffin. Man verseift nach Weinwurm[1]) 5 g Wachs in einem offenen Kolben im siedenden Wasserbad mit 25 ccm alkoholischer $^1/_2$ N.-Alkalilauge unter gleichzeitigem Abdampfen des Alkohols, setzt dann zur koncentrirten Seifenlösung 20 ccm Glycerin und erwärmt weiter, bis Alles gelöst ist. Fügt man jetzt ca. 100 ccm kochendes Wasser hinzu, so erhält man bei echtem Bienenwachs eine mehr oder weniger klare, durchsichtige bis durchscheinende Lösung. Legt man ein mit normaler Letterngrösse bedrucktes Papier unter das Gefäss, so muss die Schrift vollkommen leserlich sein. Sind dagegen dem Wachs mindestens 5% Ceresin oder Paraffin beigemengt, so erhält man eine trübe Lösung oder einen stärkeren Niederschlag, der ein Lesen nicht zulässt. Ist die Trübung gering, so ist die Anwesenheit von etwa 3% Ceresin möglich. Um diese nachzuweisen, stellt man eine zweite Probe an und fügt vor der Verseifung dem Wachs 3% Ceresin zu. Erhält man jetzt eine starke Trübung, so waren schon vorher kleine Mengen fremder Kohlenwasserstoffe zugegen, wird die Trübung nicht wesentlich stärker, so ist deren Gegenwart nicht anzunehmen[2]).

Zur quantitativen Bestimmung des Ceresins oder Paraffins benutzt man die zuverlässige Methode von A. und P. Buisine[3]): Man schmilzt 2—10 g Wachs in einem kleinen Porzellantiegel, fügt das

[1]) Chem.-Ztg. 1897, 519.

[2]) Eine Vereinfachung dieser Methode, die von mir angegeben ist (Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1897, 274) kann ich als gleich zuverlässig nicht mehr anerkennen und rathe von ihrem Gebrauch ab.

[3]) Monit. scientif. 1890, 1134.

gleiche Gewicht feingepulverten Aetzkalis hinzu und rührt um. Die beim Erkalten entstandene harte Masse wird pulverisirt und mit 3 Theilen Kalikalk auf 1 Theil Wachs innig gemischt. Der Kalikalk wird aus 1 Theil Kalihydrat und 2 Theilen Kalk bereitet. Das Gemisch wird in eine Proberöhre oder in ein birnförmiges Kölbchen gebracht und dieses im Quecksilberbade erhitzt, wobei man die Temperatur 2 Stunden lang auf 250° erhält. Das Bad besteht aus einem eisernen Gefässe mit luftdicht aufzusetzendem Deckel, welcher drei Oeffnungen enthält: in die eine wird das Kölbchen, in die zweite ein Thermometer mittelst Korkes eingesetzt, während die dritte ein langes Eisenrohr zur Verdichtung der Quecksilberdämpfe trägt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten gepulvert, mit trocknem Aether extrahirt, der Auszug filtrirt, abdestillirt und der Rückstand, wenn nöthig, nach nochmaligem Lösen in Aether und Filtriren getrocknet und gewogen. Der Kohlenwasserstoffgehalt des gelben Bienenwachses schwankt zwischen 12,5 und 14 %; ein Zusatz von 3—5 % Ceresin oder Paraffin lässt sich schon mit Sicherheit erkennen.

Handelt es sich lediglich darum, die Reinheit eines Bienenwachses zu konstatiren, so kann man sich darauf beschränken, die Säure- und Aetherzahl zu bestimmen. Geben diese und also auch die Verhältnisszahl normale Werthe, so bestimmt man noch das specifische Gewicht und prüft qualitativ auf Ceresin und Paraffin. Sind letztere Kohlenwasserstoffe abwesend und liegt das specifische Gewicht in den oben angegebenen Grenzen, so kann die Probe unbedenklich als rein angesehen werden. Zur Sicherheit mag man noch den Schmelzpunkt und ev. auch die Jodzahl bestimmen.

3. Paraffinkerzen.

Paraffin. Das Paraffin besteht zumeist aus den höheren Gliedern der Kohlenwasserstoffreihe $C_n H_{2n+2}$. In gereinigtem Zustande ist es völlig weiss, durchscheinend, krystallinisch, geruch- und geschmacklos. Dagegen enthält das Rohparaffin (Paraffinschuppen) wechselnde Mengen Wasser, flüssiger oder doch niedrig schmelzender Kohlenwasserstoffe und Schmutz und ist mehr oder weniger intensiv gelb bis braun gefärbt. Die wichtigste Konstante für das Paraffin ist der Schmelzpunkt. Das zur Kerzenfabrikation benutzte Paraffin schmilzt meist zwischen 53 und 56° C. (Hartparaffin). Der Schmelz- und Erstarrungspunkt fallen beim Paraffin fast zusammen.

Da verschiedene Methoden der Schmelzpunktsbestimmung zu recht verschiedenen Angaben führen, so muss die zu befolgende Methode stets zwischen Käufern und Verkäufern vereinbart werden. In Deutsch-

land ist meist die folgende Vorschrift des „Vereins für Mineralöl-Industrie“ in Halle a. S. vereinbart.

„Ein kleines, mit Wasser gefülltes Becherglas von ungefähr 7 cm Höhe und 4 cm Durchmesser wird bis ungefähr 70° C. erwärmt, und auf das erwärmte Wasser ein kleines Stückchen des zu untersuchenden Paraffins geworfen, so gross, dass es nach dem Zusammenschmelzen ein rundes Auge von etwa 6 mm Durchmesser bildet. Sobald dies flüssig, wird in das Wasser ein Celsius'sches Thermometer (zu beziehen von Ferd. Dehne oder von Jul. Herm. Schmidt in Halle a. S.) von der durch den „Verein für Mineralöl-Industrie festgestellten Einrichtung so tief eingetaucht, dass das längliche Quecksilbergefäss des Thermometers ganz von Wasser bedeckt wird. In dem Augenblicke, wo sich auf dem Paraffinauge ein Häutchen bildet, wird der Erstarrungspunkt an der Skala des Thermometers abgelesen. Während dieser Operation muss das Becherglas durch eine Umgebung von Glastafeln sorgfältig vor Zugluft geschützt werden und darf der Hauch des Mundes beim Beobachten der Skala das Paraffinauge nicht treffen.“

Die in der organischen Chemie allgemein übliche Bestimmung des Schmelzpunkts in Glaskapillaren ist aber mindestens ebenso sehr zu empfehlen. Die Bestimmung des Erstarrungspunkts im oben beschriebenen Shukoff'schen Apparat giebt für Paraffin ebenfalls sehr gute, scharf abzulesende Vergleichswerthe.

Mit dem Schmelzpunkt steigt auch das specifische Gewicht. Weitere Bestimmungen werden mit dem Reinparaffin kaum ausgeführt; höchstens beobachtet man noch die Lichtbeständigkeit der mangelhaft raffinirten Paraffine. Betreffs Prüfung des Rohparaffins, vgl. Holde, Band III, S. 29 u. 35.

Paraffinkerzen. Die Paraffinkerzen erhalten meist einen Zusatz von 2—15 % Stearinsäure. Derselbe wird bestimmt, indem man 5—10 g der Probe in Petroläther oder Aether löst, einige Kubikcentimeter Alkohol und einen Tropfen Phenolphtaleïn hinzufügt und mit $^1/_2$ N.-Alkali titrirt. Aus der so ermittelten Säurezahl findet man den vorhandenen Gehalt an Stearinsäure in Procenten mit genügender Genauigkeit unter der Annahme einer Säurezahl von 200 für die technische Stearinsäure (Mol.-Gew. 280).

Der Schmelzpunkt der Paraffin-Stearinsäuregemische liegt tiefer als der des verwendeten Paraffins. Folgende Tabelle giebt nach Scheithauer die Schmelzpunkte einer Anzahl Gemische von Komponenten von bekanntem Schmelzpunkt:

Paraffin %	Schmelzpunkt ° C.	Stearinsäure vom Schmelzpunkt 54° C. %	Schmelzpunkt der Mischung ° C.
90,0	36,5	10,0	36,5
66,6		33,3	39,0
33,3		66,6	45,75
10,0		90,0	51,75
90,0	37,5	10,0	36,5
66,6		33,3	35,5
33,3		66,6	47,0
10,0		90,0	52,0
90,0	40,75	10,0	39,75
66,6		33,3	40,50
33,3		66,6	47,50
10,0		90,0	52,0
90,0	45,0	10,0	44,0
66,6		33,3	40,75
33,3		66,6	48,0
10,0		90,0	52,5
90,0	48,5	10,0	47,5
66,6		33,3	45,0
33,3		66,6	47,75
10,0		90,0	52,50
90,0	50,0	10,0	49,0
66,6		33,3	47,0
33,3		66,6	47,5
10,0		90,0	52,5
90,0	54,0	10,0	53,0
66,6		33,3	49,0
33,3		66,6	47,0
10,0		90,0	52,5
90,0	56,5	10,0	55,5
66,6		33,3	52,0
33,3		66,6	47,5
10,0		90,0	52,5

4. Ceresin.

Ceresin ist das aus dem rohen Ozokerit (Erdwachs) hergestellte gereinigte Produkt. Ozokerit ist ein bituminöses Naturprodukt, das sich, meist in der Nähe von Petroleumfundorten, an vielen Punkten der Erde vorfindet. Die ergiebigsten Lagerstätten finden sich zur Zeit in

Galizien. Das gereinigte Ceresin variirt in der Farbe von fast reinem Weiss bis zum dunklen Orangengelb. Es hat das specifische Gewicht 0,918—0,922, schmilzt höher als das typische Paraffin, bei 61—78° C., zeigt muscheligen Bruch, ist nicht krystallinisch und soll möglichst geruchlos sein. Es wird verfälscht mit Paraffin und mit Kolophonium. Auch Zusätze von Karnaubawachs zur Erhöhung des Schmelzpunktes sollen vorkommen. Zum Nachweis von Paraffin in Ceresin findet sich folgendes Verfahren angegeben: Man erwärmt die Probe mit Alkohol, lässt erkalten, filtrirt und lässt einige Tropfen des Filtrats auf dem Uhrglas verdunsten. Paraffin giebt sich unter dem Mikroskop durch die krystallinische Natur des Verdunstungsrückstandes zu erkennen. — Das Verfahren ist aber vollkommen unzuverlässig, und Paraffin-Zusätze sind mit Sicherheit in Gemischen bisher nicht erkennbar. Ceresin ist mehr wachsartig und undurchsichtiger als Reinparaffin, letzteres mehr bröckelig und krystallinisch.

Der Schmelzpunkt des Ceresins wird durch einen grösseren Paraffinzusatz bedeutend herabgedrückt. Für zollamtliche Zwecke ist daher zum Nachweis von Paraffin die Bestimmung des „Tropfpunktes" vorgeschrieben. Es ist dies diejenige Temperatur, bei welcher ein an einem Glasstab von 3 mm Dicke hängender Tropfen der zu untersuchenden Masse beim langsamen Erwärmen in einem nicht luftdicht verschlossenen, 30 mm weiten, 50 mm hohen Reagensglas abfällt. Für die Feststellung des Tropfpunktes ist das Reagensglas zu vier Fünfteln in Wasser einzutauchen, dessen Temperatur von Minute zu Minute um 1° C. steigen soll. Neben dem Glasstab ist das Thermometer in der Weise anzubringen, dass die Kugel in gleicher Höhe mit dem Tropfen 20 mm vom Boden des Glases absteht, und dass Glasstab und Thermometer sich gleich weit von den Wandungen des Glases befinden. Die Grösse des Tropfens ist bei der Herstellung durch etwa 10 mm tiefes Eintauchen des Stabes in die auf einem Wasserbade schmelzende Masse so zu bemessen, dass der erstarrende Tropfen unter der ebenen Endfläche des Stabes nahezu eine Halbkugel bildet. Betreffs Zuverlässigkeit dieser Vorschrift s. Holde (Mittheil. d. k. techn. Versuchsanst. zu Berlin 1899, 103).

Bei Anwesenheit von Kolophonium zeigt das Ceresin eine Säurezahl. Zwar kommen unverfälschte Handelsprodukte vor, die von der Raffination mit Schwefelsäure her einen kleinen Säuregehalt aufweisen (Säurezahl bis 4), doch rentiren sich Verfälschungen mit Harz nur bei Zusätzen, die weit höher sind, als es diesen Zahlen entspricht. Uebrigens lässt sich Kolophonium auch im Alkoholauszug auf früher beschriebene Art nachweisen und bestimmen.

Im rohen Ozokerit kommen als Verunreinigungen mineralische Bestandtheile (Thon, Lep genannt), Wasser und Mineralöle vor. Zur

Untersuchung bestimmt man einerseits den Lösungsrückstand in Petroläther (Asche), andrerseits den Gewichtsverlust bei 150°, der 5% nicht übersteigen soll, endlich den Schmelzpunkt. Verfälscht wird auch das Ozokerit mit Kolophonium, sowie mit Theer oder Asphalt, die man auf bereits geschilderte Art nachweist. Zur Werthbestimmung des Ozokerits verfahre man nach den Angaben von E. von Boyen[1]).

IV. Glycerin.

Man unterscheidet im Handel chemisch reines, Dynamit- und rohes Glycerin.

Das chemisch reine Glycerin, durch wiederholte Destillation gereinigt, muss völlig farblos, annähered aschefrei, von rein süssem Geschmack und Geruch (frei von Akroleïn und von flüchtigen Säuren) sein. Es wird nach dem specifischen Gewicht (1,26—1,25 etc.) gehandelt. Kalk, Blei, Arsen und Chlor dürfen sich qualitativ nicht darin nachweisen lassen, ebensowenig freie Säuren und Akroleïn.

Dynamitglycerin[2]) ist ebenfalls ein destillirtes und demgemäss wenig Asche enthaltendes Produkt. Kalk, Magnesia, Thonerde und freie Säuren sollen nicht nachweisbar sein, Chlor und Arsen nur in Spuren. Das specifische Gewicht darf nicht unter 1,261 (30° Bé.) bei $15^1/_2{}^0$ C. sinken. Die Farbe braucht nicht rein weiss zu sein, sondern spielt ins Gelbliche.

Das rohe Glycerin ist, je nach seiner Herkunft, Saponifikations-, Destillations- oder Laugenglycerin. Das Saponifikationsglycerin, bei der Kalk- oder Magnesiaverseifung in der Stearinfabrikation gewonnen, enthält etwa $^1/_2$% Asche, darunter ziemlich viel Kalk oder Magnesia, hat rein süssen Geschmack und variirt in der Farbe von hellgelb bis dunkelbraun. Es wird gewöhnlich auf 28° Bé. koncentrirt. Mit Bleiessig giebt es einen geringen, sich langsam absetzenden Niederschlag, mit Salzsäure keine Trübung.

Destillationsglycerin, von der Schwefelsäure-Verseifung herstammend, hat einen scharfen, adstringirenden Geschmack und unreinen Geruch. Der Aschengehalt kann bis 3,5% steigen, auch organische Verunreinigungen sind zu mehreren Procenten vorhanden. Bleiessig giebt einen starken Niederschlag, Salzsäure eine starke Trübung (Fettsäuren). Die Farbe ist strohgelb bis dunkelweinfarben. Die Koncentration ist

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, 383.

[2]) Vergl. auch Bd. II, S. 468.

dieselbe wie die des Saponifikationsglycerins, der Glyceringehalt beträgt 84–86%.

Das Laugenglycerin, aus der Unterlauge der Seifenfabrikation gewonnen, ist die unreinste Sorte. Es enthält durchschnittlich etwa 10% Asche, meist Kochsalz, aber auch Soda, Aetznatron, Schwefel- und Rhodannatrium, ferner häufig Leim, Harz, Kohlenwasserstoffe und andere organische Verunreinigungen. Die Farbe variirt zwischen hellbraun und braunroth.

Der Geschmack ist salzig. Das specifische Gewicht soll 1,3 (34° Bé.) betragen; der Glyceringehalt beläuft sich auf 80—82%. Erkannt wird es leicht an seinem hohen Aschengehalt, der starken Chlorreaktion und dem hohen spec. Gewicht, während Saponifikations- und Destillationsglycerine sich durch ihr Verhalten zu Bleiessig und Salzsäure unterscheiden.

1. Qualitative Untersuchung.

Die Prüfungen auf Kalk, Blei, Arsen, Eisen und Chlor sind die auch in anderen Fällen üblichen. Nichtflüchtige organische Substanzen werden durch Bleiessig gefällt. In reinem und Dynamitglycerin dürfen derartige Fällungen nicht eintreten; wieweit es bei den Rohglycerinen der Fall ist, wurde oben erwähnt. Freie Säuren werden durch Lackmuspapier angezeigt. Eine schärfere Probe besteht darin, etwa 10 ccm Glycerin einen Tropfen Phenolphtaleïn zuzusetzen und zu sehen, ob nun ein Tropfen $^1/_2$N.Alkali bleibende Röthung hervorruft; bei reinem und Dynamitglycerin muss dies der Fall sein. Aus den verseiften Fetten stammende flüchtige Fettsäuren, wie Buttersäure, werden an dem angenehmen Ananasgeruch erkannt, der beim Erwärmen der Probe mit Alkohol und konc. Schwefelsäure auftritt.

Akroleïn und andere reducirende Substanzen werden am besten so nachgewiesen, dass man einige Tropfen Silbernitrat zur wässrigen Lösung des Glycerins fügt und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Es darf bei reinem Glycerin keine Reduktion des Silbers erfolgen. Die Pharm. Germ. schreibt vor, 1 ccm Glycerin mit 1 ccm Ammoniak zum Sieden zu erhitzen und hierauf 3 Tropfen einer 5% Silbernitratlösung hinzuzufügen. Die Flüssigkeit darf innerhalb 5 Minuten nicht gefärbt werden. Die Probe ist indessen in dieser Ausführung unbrauchbar.

Die eventuelle Gegenwart von Rohrzucker giebt sich am besten im Polarisationsapparat zu erkennen, während Traubenzucker durch die Reduktion Fehling'scher Lösung, Dextrin durch seine Unlöslichkeit in Alkohol erkannt wird.

2. Quantitative Bestimmung der Fremdkörper.

Asche und nichtflüchtige organische Substanzen. Den Gesammtgehalt des Glycerins an fremden nichtflüchtigen Bestandtheilen ermittelt man nach Leopold Meyer derart, dass man eine gewogene Menge Glycerin in einer flachen Platinschale auf eine Asbestplatte stellt und mit einer ganz kleinen Flamme auf 150—200° erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Der Rückstand wird gewogen, verascht und wieder gewogen. Während die letzte Wägung den Aschengehalt ergiebt, entspricht die Differenz beider Gewichte dem Gehalt an organischen Verunreinigungen. — Aehnlich lautet die „Hamburger Methode", die Vorschrift der Dynamit-Aktiengesellschaft-Hamburg: In einem tarirten, mit eingeschliffenem Stöpsel versehenen Kölbchen werden 20 g Glycerin 8—10 Stunden auf 100° erhitzt, gewogen und noch einige Stunden weiter erhitzt. Die Differenz zwischen den beiden Wägungen beträgt meist nur einige Centigramme, der Gesammtverlust wird als Wasser bezeichnet. — 5 g Glycerin werden in einer flachen Platinschale auf 180° erhitzt, bis sich keine Dämpfe mehr zeigen. Man wägt und erhitzt nochmals, wobei man meist schon Gewichtskonstanz erzielt. Die Differenz zwischen dem Rohglycerin und der Summe von Wasser und Rückstand wird als „Reinglyceringehalt" bezeichnet. Endlich bestimmt man den Glührückstand.

Chemisch reines Glycerin darf höchstens 0,03% Asche und ebensoviel organische Fremdstoffe enthalten; beim Dynamitglycerin soll die Summe beider 0,35% nicht überschreiten.

Die anorganischen Bestandtheile werden wie gewöhnlich in der Asche bestimmt. Chlor lässt sich nicht direkt in dem mit Wasser verdünnten Glycerin bestimmen, da dieses nach Allen nicht unbedeutende Mengen Chlorsilber in Lösung hält. Man lässt vielmehr die gewogene Menge Substanz ruhig abbrennen, extrahirt den kohligen Rückstand mit Wasser, filtrirt und bestimmt das Chlor im Filtrat durch Titration oder Fällung. Zur Entfernung des Kalkes wird dem Glycerin häufiger Oxalsäure zugesetzt. Ein etwa vorhandener Ueberschuss dieser Säure wird durch Neutralisation mit Ammoniak, Ansäuern mit Essigsäure und Fällen mit Chlorcalcium bestimmt.

Rohr- und Traubenzucker werden kaum je in einem Glycerin quantitativ zu bestimmen sein — Fälschungen mit diesen Substanzen dürften heutzutage überhaupt kaum mehr vorkommen —, im Bedarfsfall bedient man sich der gewöhnlichen in der Zuckeranalyse üblichen Verfahren.

3. Gehaltsbestimmung von Glycerin.

Zur Bestimmung des Glyceringehalts wässriger Glycerinlösungen kann man sich physikalischer oder chemischer Methoden bedienen. Die ersteren bestehen in der Bestimmung des specifischen Gewichts oder des Brechungsexponenten.

Folgende Tabellen enthalten die hierher gehörigen Konstanten:

Specifische Gewichte wässriger Glycerinlösungen.

Gewichts-Proc. Glycerin	Lenz Spec. Gewicht bei 12—14° Wasser v. 12°=1	Strohmer Spec. Gewicht bei 17·5° Wasser v. 17·5°=1	Gerlach Spec. Gew. bei 15° Wasser von 15°=1	Gerlach Spec. Gew. bei 20° Wasser von 20°=1	Gewichts-Proc. Glycerin	Lenz Spec. Gewicht bei 12—14° Wasser v. 12°=1	Strohmer Spec. Gewicht bei 17·5° Wasser v. 17·5°=1	Gerlach Spec. Gew. bei 15° Wasser von 15°=1	Gerlach Spec. Gew. bei 20° Wasser von 20°=1
100	1·2691	1·262	1·2653	1·2620	69	1·1858	1·179	—	—
99	1·2664	1·259	1·2628	1·2594	68	1·1826	1·176	—	—
98	1·2637	1·257	1·2602	1·2568	67	1·1795	1·173	—	—
97	1·2610	1·254	1·2577	1·2542	66	1·1764	1·170	—	—
96	1·2584	1·252	1·2552	1·2516	65	1·1733	1·167	1·1711	1·1685
95	1·2557	1·249	1·2526	1·2490	64	1·1702	1·163	—	—
94	1·2531	1·246	1·2501	1·2464	63	1·1671	1·160	—	—
93	1·2504	1·244	1·2476	1·2438	62	1·1640	1·157	—	—
92	1·2478	1·241	1·2451	1·2412	61	1·1610	1·154	—	—
91	1·2451	1·239	1·2425	1·2386	60	1·1582	1·151	1·1570	1·1550
90	1·2425	1·236	1·2400	1.2360	59	1·1556	1·149	—	—
89	1·2398	1 233	1·2373	1·2333	58	1·1530	1·146	—	—
88	1·2372	1·231	1·2346	1·2306	57	1·1505	1·144	—	—
87	1·2345	1·228	1·2319	1·2279	56	1·1480	1·142	—	—
86	1·2318	1·226	1·2292	1·2252	55	1·1455	1·140	1·1430	1·1415
85	1·2292	1·223	1·2265	1·2225	54	1·1430	1·137	—	—
84	1·2265	1·220	1·2238	1·2198	53	1·1403	1·135	—	—
83	1·2238	1·218	1·2211	1·2171	52	1·1375	1·133	—	—
82	1·2212	1·215	1·2184	1·2144	51	1·1348	1·130	—	—
81	1·2185	1·213	1·2157	1·2117	50	1·1320	1·128	1·1290	1·1280
80	1·2159	1·210	1·2130	1·2090	45	1·1183	—	1·1155	1·1145
79	1·2122	1·207	1·2102	1·2063	40	1·1045	—	1·1020	1·1010
78	1·2106	1·204	1·2074	1·2036	35	1·0907	—	1·0885	1·0875
77	1·2079	1·202	1·2046	1·2009	30	1·0771	—	1·0750	1·0740
76	1·2042	1·199	1·2018	1·1982	25	1·0635	—	1·0620	1·0610
75	1·2016	1·196	1·1990	1·1955	20	1·0498	—	1·0490	1·0480
74	1·1999	1·193	1·1962	1·1928	15	1·0374	—	—	—
73	1·1973	1·190	1·1934	1·1901	10	1·0245	—	1·0245	1·0235
72	1·1945	1·188	1·1906	1·1874	5	1·0123	—	—	—
71	1·1918	1·185	1·1878	1·1847	0	1·0000	—	1·0000	1·0000
70	1·1889	1·182	1·1850	1·1820					

Tabelle über das specifische Gewicht und den Brechungsindex wässriger Glycerinlösungen. Nach Lenz.

Wasserfreies Glycerin	Spec. Gewicht bei 12—14° C.	Brechungsindex bei 12·5—12·8° N.	Wasserfreies Glycerin	Spec. Gewicht bei 12—14° C.	Brechungsindex bei 12·5—12·8° C.	Wasserfreies Glycerin	Spec. Gewicht bei 12—14° C.	Brechungsindex bei 12·5—12·8° C.	Wasserfreies Glycerin	Spec. Gewicht bei 12—14° C.	Brechungsindex bei 12·5—12·8° C.
100	1·2691	1·4758	74	1·1999	1·4380	49	1·1293	1·3993	24	1·0608	1·3639
99	1·2664	1·4744	73	1·1973	1·4366	48	1·1265	1·3979	23	1·0580	1·3626
98	1·2637	1·4729	72	1·1945	1·4352	47	1·1238	1·3964	22	1·0553	1·3612
97	1·2610	1·4715	71	1·1918	1·4337	46	1·1210	1·3950	21	1·0525	1·3599
96	1·2584	1·4700	70	1·1889	1·4321	45	1·1183	1·3935	20	1·0498	1·3585
95	1·2557	1·4686	69	1·1858	1·4304	44	1·1155	1·3921	19	1·0471	1·3572
94	1·2531	1·4671	68	1·1826	1·4286	43	1·1127	1·3906	18	1·0446	1·3559
93	1·2504	1·4657	67	1·1795	1·4267	42	1·1100	1·3890	17	1·0422	1·3546
92	1·2478	1·4642	66	1·1764	1·4249	41	1·1072	1·3875	16	1·0398	1·3533
91	1·2451	1·4628	65	1·1733	1·4231	40	1·1045	1·3860	15	1·0374	1·3520
90	1·2425	1·4613	64	1·1702	1·4213	39	1·1017	1·3844	14	1·0349	1·3507
89	1·2398	1·4598	63	1·1671	1·4195	38	1·0989	1·3829	13	1·0332	1·3494
88	1·2372	1·4584	62	1·1640	1·4176	37	1·0962	1·3813	12	1·0297	1·3480
87	1·2345	1·4569	61	1·1610	1·4158	36	1·0934	1·3798	11	1·0271	1·3467
86	1·2318	1·4555	60	1·1582	1·4140	35	1·0907	1·3785	10	1·0245	1·3454
85	1·2292	1·4540	59	1·1556	1·4126	34	1·0880	1·3772	9	1·0221	1·3442
84	1·2265	1·4525	58	1·1530	1·4114	33	1·0852	1·3758	8	1·0196	1·3430
83	1·2238	1·4511	57	1·1505	1·4102	32	1·0825	1·3745	7	1·0172	1·3417
82	1·2212	1·4496	56	1·1480	1·4091	31	1·0798	1·3732	6	1·0147	1·3405
81	1·2185	1·4482	55	1·1455	1·4079	30	1·0771	1·3719	5	1·0123	1·3392
80	1·2159	1·4467	54	1·1430	1·4065	29	1·0744	1·3706	4	1·0098	1·3380
79	1·2122	1·4453	53	1·1403	1·4051	28	1·0716	1·3692	3	1·0074	1·3367
78	1·2106	1·4438	52	1·1375	1·4036	27	1·0689	1·3679	2	1·0049	1·3355
77	1·2079	1·4424	51	1·1348	1·4022	26	1·0663	1·3666	1	1·0025	1·3342
76	1·2042	1·4409	50	1·1320	1·4007	25	1·0635	1·3652	0	1·0000	1·3330
75	1·2016	1·4395									

Bei Ermittlung des specifischen Gewichts ist darauf zu achten, dass das Glycerin frei ist von Luftblasen. Da diese aus koncentrirten Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur nur schwer entweichen, thut man gut, eine grössere Probe in einem Kolben mit warmem Wasser anzuwärmen, durch Schütteln die Luftbläschen zum Steigen zu bringen, schliesslich erkalten zu lassen und das specifische Gewicht des so vorbereiteten Glycerins in üblicher Weise zu bestimmen. Hat man dasselbe bei einer Temperatur gemessen, die den beiden Normaltemperaturen von Gerlach, 15 und 20°, naheliegen, so kann man die Reduktion auf die Zahlen obenstehender Tabelle nach der Formel vornehmen

$$S_t = S_1 + \frac{t-15}{5}(S_2 - S_1),$$

worin S_1, S_2 und S_t die specifischen Gewichte einer Glycerinlösung bei 15, 20 und t Graden, bezogen auf Wasser derselben Temperatur, bezeichnen.

Sehr einfach gestaltet sich die Gehaltsbestimmung mittelst des Refraktometers, zu der schon wenige Tropfen der Flüssigkeit genügen. Die von verschiedenen Autoren gefundenen Werthe zeigen gute Uebereinstimmung auf mindestens $^1/_2$ %. Da genaue Bestimmungen die Innehaltung der angegebenen Normaltemperatur voraussetzen, so schlägt Lenz vor, direkt hintereinander die Refraktion der betreffenden Glycerinlösung und diejenige von reinem Wasser derselben Temperatur zu beobachten. Man macht sich so von dem Einfluss der Temperatur und zugleich auch von kleinen Schwankungen in der Justirung des Index unabhängig. Die Differenzen finden sich mit den ihnen entsprechenden Procentgehalten der Glycerinlösungen in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle über die Differenzen zwischen den Brechungsindices wässriger Glycerinlösungen und reinen Wassers. Nach Lenz.

D_n Glycerin D_n Wasser	Gewichts-% Glycerin	D_n Glycerin D_n Wasser	Gewichts-% Glycerin	D_n Glycerin D_n Wasser	Gewichts-% Glycerin	D_n Glycerin D_n Wasser	Gewichts-% Glycerin
0·1424	100	0·1046	74	0·0645	48	0·0288	22
0·1410	99	0·1032	73	0·0630	47	0·0275	21
0·1395	98	0·1018	72	0·0616	46	0·0261	20
0·1381	97	0·1003	71	0·0601	45	0·0238	19
0·1366	96	0·0987	70	0·0587	44	0 0225	18
0·1352	95	0·0970	69	0·0572	43	0·0212	17
0·1337	94	0·0952	68	0·0556	42	0·0199	16
0·1323	93	0·0933	67	0·0541	41	0·0186	15
0·1308	92	0·0915	66	0·0526	40	0·0173	14
0·1294	91	0·0897	65	0·0510	39	0·0160	13
0 1279	90	0·0889	64	0 0495	38	0·0146	12
0·1264	89	0·0861	63	0·0479	37	0·0133	11
0·1250	88	0·0842	62	0·0464	36	0·0120	10
0·1235	87	0·0824	61	0 0451	35	0·0108	9
0·1221	86	0·0806	60	0·0438	34	0·0096	8
0·1206	85	0·0792	59	0·0424	33	0·0083	7
0·1191	84	0·0780	58	0·0411	32	0·0071	6
0·1177	83	0·0768	57	0·0398	31	0·0058	5
0·1162	82	0·0757	56	0·0385	30	0·0046	4
0·1148	81	0·0745	55	0 0372	29	0·0033	3
0·1133	80	0·0731	54	0·0358	28	0·0021	2
0·1119	79	0·0717	53	0·0345	27	0·0008	1
0·1104	78	0·0702	52	0·0332	26	0·0000	0
0·1090	77	0·0688	51	0·0318	25		
0·1075	76	0·0663	50	0·0315	24		
0·1061	75	0·0659	49	0·0302	23		

Eine dritte physikalische Methode, die Bestimmung der Dampfspannung, findet in der Praxis kaum je Anwendung.

Die indirekte Glycerinbestimmung durch Abdampfen ist bereits früher erwähnt worden (Hamburger Methode).

Eine andere von B. Jaffé[1]) angegebene direkte Methode zur Glycerinbestimmung in Rohglycerinen schliesst sich der fabrikatorischen Reindarstellung eng an. Sie besteht in der Probedestillation des Glycerins mit Hülfe von wasserdampfreichen Verbrennungsgasen.

Die rein chemischen Methoden der Gehaltsbestimmung kommen bei destillirten Glycerinen nur für sehr verdünnte Lösungen in Betracht, für welche die physikalischen Methoden an Genauigkeit verlieren, sind aber vor Allem für die Rohglycerine von Wichtigkeit.

Unter denselben sind die zuverlässigsten die Oxydationsmethode mit Permanganat in alkalischer Lösung (Benedikt und Zsigmondy), mit Bichromat in saurer Lösung (Hehner), sowie in erster Linie das Acetinverfahren von Benedikt und Cantor. Die beiden ersteren Methoden sind bereits früher (s. Kerzenfabrikation) beschrieben worden. Von denselben ist aber diejenige von Benedikt und Zsigmondy nur bei reinem Glycerin anwendbar, da die Rohglycerine organische Verunreinigungen enthalten, die ebenfalls zu Oxalsäure oxydirt werden können, weshalb die Methode hier zu hohe Resultate ergeben würde.

Bei dem Hehner'schen Verfahren fällt diese Fehlerquelle weg. Man modificirt dasselbe aber für Rohglycerin nach Richardson und Adolf Jaffé[2]) wie folgt: 25 g werden zu 50 ccm mit Wasser verdünnt und davon 25 ccm mit 7 ccm officineller Bleizuckerlösung gefällt. Man filtrirt dann in ein 250 ccm-Gefäss, wäscht mit etwa 150 ccm kaltem Wasser aus, fällt mit Schwefelsäure den geringen Bleiüberschuss aus, füllt zur Marke auf und filtrirt durch ein trockenes Filter. 20 ccm des Filtrats, entsprechend 2 g Ausgangssubstanz, werden dann oxydirt und im Uebrigen weiter verfahren, wie bei dem Originalverfahren bereits früher angegeben wurde.

Das Acetinverfahren beruht darauf, dass Glycerin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid quantitativ in Triacetin übergeht. Die hierbei gebundene und durch Verseifen wieder abzuspaltende Essigsäure giebt mithin ein genaues Maass für das vorhandene Glycerin. Das Verfahren ist selbstverständlich nur für hochprocentige — rohe oder reine — Glycerine verwendbar, nicht aber für dünne Lösungen.

Zur Ausführung werden etwa $1^1/_2$ g Glycerin abgewogen und in einem Rundkolben von etwa 100 ccm Inhalt mit 7—8 ccm Essigsäure-

---

[1]) Ber. Chem. Ges. 26, 123.

[2]) Journ. soc. chem. ind. 1898.

anhydrid und 3 g entwässertem Natriumacetat auf dem Sandbad $1^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Man fügt nach kurzem Stehen dann 50 ccm heisses Wasser vorsichtig hinzu und erwärmt, ohne zum Sieden kommen zu lassen, bis zur völligen Lösung. Auch diese Operationen müssen am Rückflusskühler geschehen, da Triacetin mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

Hat sich das Oel gelöst, so filtrirt man in einen Kolben von 500—600 ccm Inhalt ab, wobei ein weisser, flockiger Niederschlag zurückbleibt (organische Verunreinigungen des Rohglycerins), lässt vollständig erkalten und neutralisirt unter Schütteln und eventuellem Kühlen vorsichtig mit einer etwa 2 %-igen Natronlauge unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator. Dabei darf nicht bis zur eigentlichen Rothfärbung gegangen werden, die Neutralität ist vielmehr erreicht, wenn die schwach gelbe Farbe der Flüssigkeit in Röthlichgelb umschlägt. Der Punkt ist bei einiger Uebung leicht zu treffen, eine partielle Verseifung findet so nicht statt.

Man fügt nun genau 25 ccm einer gestellten 10 %-igen Natronlauge hinzu, kocht eine Viertelstunde oder lässt über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen und titrirt den Alkaliüberschuss mit $^1/_2$-N.- oder N.-Salzsäure zurück. Andrerseits wird die Stärke von 25 ccm der starken Natronlauge durch Titration mit der Salzsäure bestimmt. Ueber Aufbewahrung und Abmessen der Natronlauge gilt dasselbe, was bei der Bestimmung der Verseifungszahl S. 93 über die alkoholische Alkalilauge ausgeführt ist.

Beispiel: Abgewogen 1,324 g Rohglycerin.

25 ccm Natronlauge = 60,5 ccm N.-HCl
zurücktitrirt 21,5 - -

Mithin zur Abspaltung der Essigsäure verbraucht 39 ccm N.-HCl

$$1 \text{ ccm N.-HCl} = \frac{0{,}092}{3} = 0{,}03067 \text{ g Glycerin.}$$

Die Probe enthält also $39 \times 0{,}03067 = 1{,}196$ g Glycerin = 90,2 %.

Zur Werthbestimmung von Dynamitglycerin ist folgendes Verfahren, das sich dem Verwendungszweck eng anschliesst, allgemein vorgeschrieben.

Man stellt ein Nitrirungsgemisch her aus 1 Gewichtstheil Salpetersäure (spec. Gewicht 1,5) und 2 Gewichtstheilen Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,845). Von der kalten Mischung werden 375 g in ein dünnwandiges Becherglas von 500 ccm Inhalt eingewogen und dieses in ein geräumiges, mit Wasser, nöthigenfalls mit Eis gefülltes Gefäss gestellt, in dem durch entsprechende Schläuche ein konstantes Zu- und Ablaufen von kaltem Wasser ermöglicht ist. Zum Rühren bedient man sich eines Thermometers. Man kühlt nun das Säuregemisch auf 12—15° C. ab

und lässt dann 50 g des Glycerins langsam aus einem Tropftrichter einfallen, indem man beständig rührt und die Temperatur beobachtet, die stets unter 25° bleiben muss. Sollte durch einen unglücklichen Zufall die Temperatur bei der Nitrirung so hoch steigen, dass eine Explosion zu befürchten wäre, so stösst man das Becherglas ein. Durch die sofort erfolgende Verdünnung mit der grossen Menge Wasser ist jede Gefahr ausgeschlossen. Nachdem alles Glycerin eingeflossen ist, wird noch kurze Zeit gerührt, bis die Temperatur auf 15° gefallen ist, und dann die Masse in einen zuvor mit konc. Schwefelsäure ausgespülten Scheidetrichter gebracht. Bei gutem Ausgangsmaterial muss sich dann das Nitroglycerin rasch als ölige, etwas trübe Schicht oben absetzen. Zeigen sich dabei Flocken und ist die Schichtenbildung eine undeutliche, so ist das Dynamitglycerin für seine Zwecke untauglich. Zur quantitativen Bestimmung lässt man die Nitrirungssäure sorgfältig ab, wäscht das Nitroglycerin einmal mit Wasser und darauf 1—2 mal mit einer 20-proc. Lösung von Soda und endlich wieder mit Wasser, füllt dasselbe schliesslich in eine Bürette, in der das anhaftende Wasser allmählich hoch steigt, liest das Volumen ab und findet daraus das Gewicht durch Multiplikation mit 1,6. Da Nitroglycerin nicht ganz unlöslich in Wasser ist, so giebt die Methode nur annähernde Resultate. Gutes Dynamitglycerin soll mindestens 207—210 Proc. Nitroglycerin geben.

Selbstverständlich muss das Arbeiten mit der so gefährlichen Substanz mit grösster Vorsicht geschehen. Diese muss auch auf die alsbaldige Vernichtung des Nitroglycerins nach vollendeter Bestimmung gerichtet sein. Man vertheilt zu diesem Zwecke dasselbe gleichmässig auf eine nicht zu dicke Schicht von Sägespähnen, die im Freien ausgebreitet werden, und brennt die getränkten Spähne an einer Ecke an. Alsdann verbrennt alles völlig ruhig. Auf ähnliche Weise wird auch die gebrauchte Nitrirungslauge vernichtet.

V. Türkischrothöl.

Türkischrothöl ist eine dicke ölige, dunkelgelbe Flüssigkeit, die beim Drucken und Färben der Baumwolle Verwendung findet. Die Rolle, die dasselbe bei der Fixirung der Farbstoffe spielt, ist noch nicht völlig aufgeklärt. Das echte Türkischrothöl entsteht durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf das Ricinusöl, Isolirung des so entstehenden Oels, das als wesentlichsten Bestandtheil Ricinolschwefelsäure enthält, durch Aussalzen und schliessliche Neutralisation desselben mit Alkalien.

Die Ricinolschwefelsäure ist ein in Wasser in allen Verhältnissen lösliches Oel, das aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren und die

meisten Salze ausgeschieden wird, und das durch Kochen mit verdünnten Säuren sich leicht in Schwefelsäure und Ricinolsäure spaltet. Neben der Ricinolschwefelsäure enthält das Türkischrothöl auch Ricinolsäure und Anhydride derselben, sowie unverändertes freies Oel (Neutralfett). Die Prüfung des Türkischrothöls zerfällt in die Vorprüfung, deren wesentlicher Theil die Probefärbung ist, und in die Bestimmung der chemischen Konstanten.

Vorprüfung. Türkischrothöl muss mit Wasser eine lange andauernde Emulsion geben, aus der sich erst bei längerem Stehen Oeltröpfchen ausscheiden dürfen. Auf Lackmus muss die Emulsion schwach sauer reagiren; ist ein Ueberschuss von Alkali vorhanden, so muss dieses vorher durch tropfenweisen Zusatz verdünnter Essigsäure abgestumpft sein. In Ammoniak soll sich ein gutes Oel in jeder Koncentration annähernd klar lösen, höchstens darf bei starker Verdünnung eine leichte Trübung eintreten.

Zur Probefärbung verdünnt man nebeneinander das zu prüfende Oel und ein als Type dienendes, als gut erkanntes Muster mit 15—20 Theilen Wasser und tränkt gleich grosse Stücke desselben Baumwollstoffs auf ganz gleiche Art mit den beiden verdünnten Oelen. Alsdann trocknet man die Stoffe, beizt sie mit Thonerde an und färbt mit Alizarin aus. Neuerdings bevorzugen Praktiker zur Beurtheilung ein Ausfärben mit Paranitranilinroth. Doch sind alle Mittheilungen, die man von Fachleuten über die Art des Färbens und die Beurtheilung der Oele auf Grund des Probefärbens erhält, so widersprechender Art, dass jedenfalls ohne viel praktische Erfahrungen ein richtiges Urtheil schwer zu fällen sein dürfte.

Bestimmung der Konstanten. Der Werth eines Türkischrothöls ist in erster Linie abhängig von dem Gehalt an Gesammtfett, das ist von der Menge unlöslicher Fettsäuren, die bei der Zersetzung des Oels mit verdünnten Säuren in der Wärme entstehen. Man bestimmt dieselben wie folgt.

Gesammtfett. Man wiegt eine kleine Porzellanschale (tiefe Form) von 100—150 ccm Inhalt mit Glasstab, wiegt alsdann 3—4 g Türkischrothöl ein und rührt dieselben mit 20 ccm Wasser an, das man allmählich hinzufügt. Trübt sich hierbei die Flüssigkeit, so versetzt man sie mit einem Tropfen Phenolphtaleïn und darauf mit Ammoniak bis zur bleibenden Rothfärbung, wobei sich alles löst. Nun setzt man 30 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 4), sowie 6—8 g technische Stearinsäure (auch Hartparaffin thut dieselben Dienste) hinzu und erhitzt so lange zum schwachen Sieden, bis sich die Oelschicht klar abgeschieden hat. Man lässt dann erkalten, hebt den erstarrten Fettkuchen sammt dem Glasstabe ab und stellt ihn auf Filtrirpapier. Schwimmen noch einzelne

Fettpartikelchen auf der Lauge, so bringt man diese durch Erwärmen der Lauge zu grösseren Tropfen zusammen, die man dann leicht durch Neigen der Schale an die Gefässwand bringen kann, wo sie erstarren. Man giesst jetzt die Lauge ab, wäscht die Schale aus, tupft anhaftende Wassertropfen mit Fliesspapier ab und bringt dann den Fettkuchen in die Schale zurück. Hierauf erhitzt man diese unter dauerndem Rühren mit dem Glasstab so lange auf einer ganz kleinen Flamme, bis das knatternde Geräusch entweichenden Wasserdampfs aufgehört hat und eben weisse Dämpfe aufzutreten beginnen. Man lässt erkalten, wägt und erhält so nach Abzug des Gewichts von Schale, Glasstab und Stearinsäure dasjenige des Gesammtfettes. — Die beschriebene Art des Trocknens ist keine übermässig exakte und schliesst geringe Verluste nicht aus, sie ist aber immerhin noch ebenso sicher, wie ein Erwärmen im Trockenschrank auf 100—110°, wobei Gewichtskonstanz nie zu erreichen ist, da Ricinolsäure unter Bildung von Anhydriden Wasser abgiebt.

Ausser dem Gesammtfett können noch das Neutralfett, die anorganisch und die organisch gebundene Schwefelsäure, sowie die Alkalien — Ammoniak und Natron — bestimmt werden.

Neutralfett. Etwa 30 g der Probe werden in 50 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm Ammoniak und 30 ccm Glycerin versetzt und 2—3mal mit je 60 ccm Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten Aetherextrakte werden mit Wasser gewaschen, der Aether aus einem gewogenen Kölbchen abdestillirt und der Rückstand in demselben bei 100—105° getrocknet und gewogen.

Schwefelsäure, 1. anorganisch gebundene. Zur Bestimmung der in Form von Natron- oder Ammoniumsulfat vorhandenen Schwefelsäure fügt man zu 5—10 g der Probe etwa das Doppelte an Aether und schüttelt dann einige Male mit je 10 ccm reiner koncentrirter Kochsalzlösung aus. Die so erhaltenen Auszüge werden vereinigt, mit Wasser verdünnt, filtrirt und dann die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

2. Organisch gebundene. Neben dem Gesammtfettgehalt ist der Werth eines Türkischrothöls wesentlich abhängig von der Menge der vorhandenen Ricinolschwefelsäure, oder, was dasselbe sagt, von dem Gehalt an organisch gebundener Schwefelsäure. Um diesen zu bestimmen, werden 5—10 g der Probe in einem Druckfläschchen mit 50 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 1) versetzt und eine Stunde im Oelbad auf 130—150° erhitzt. Man verdünnt dann mit Wasser, entleert in eine Schale und filtrirt die Fettschicht auf dieselbe Art ab, wie dies bei der Bestimmung der Hehner'schen Zahl zu geschehen pflegt. Im Filtrat wird alsdann die Gesammtschwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt und auf übliche Weise bestimmt. Zieht man von der Gesammtschwefelsäure

die anorganisch gebundene ab, so erhält man die organisch gebundene (Fettschwefelsäure). Soll dieselbe auf Ricinolschwefelsäure $C_{18}H_{33}O_2.OSO_3H$ umgerechnet werden, so multiplicirt man den Procentgehalt an SO_3 mit dem Faktor 4,725.

Weit einfacher und ebenso genau bestimmt man indessen den Gesammtschwefelgehalt durch direktes vorsichtiges Verschmelzen der Probe mit Soda-Salpetergemisch und Fällung der so gebildeten Schwefelsäure in der angesäuerten Schmelzlösung in Form von schwefelsaurem Baryt, aus dessen Gewicht sich die Gesammtschwefelsäure ergiebt. Zieht man hiervon die anorganisch gebundene Schwefelsäure ab, so ergiebt der Rest die an Fettsäuren gebundene.

Ammoniak und Natron. 10—20 g Oel werden in etwas Aether gelöst und 4mal mit je 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) ausgeschüttelt. Die vereinigten sauren Auszüge werden zu 50 oder 100 ccm aufgefüllt und in aliquoten Theilen das Natron und das Ammoniak bestimmt, jenes durch Eindampfen und Glühen als Sulfat, dieses durch Destillation mit Aetzkalk, Auffangen in titrirter Schwefelsäure und Rücktitration, nach bekannten Methoden. In vielen Türkischrothölen kommen Ammoniak und Natron nebeneinander vor.

Abstammung des Oels. Nicht immer wird das Türkischrothöl aus reinem Ricinusöl erzeugt, vielmehr werden billigere, aber auch geringer werthige Produkte durch ganzen oder theilweisen Ersatz desselben durch Oleïn, Olivenöl, Kottonöl und andere Oele hergestellt. Um die Abstammung des Oeles zu bestimmen, stellt man eine grössere Menge des Gesammtfettes dar (natürlich ohne Beimischung von Stearinsäure) und bestimmt von demselben die Jod- und die Acetylzahl. Erstere muss um 70 herum liegen, letztere über 120. Ist dies der Fall, so besteht das Gesammtfett im Wesentlichen aus Ricinolsäure. Waren dagegen ölsäurehaltige Fette verwendet, so enthält das Gesammtfett einen mehr oder weniger grossen Gehalt an Oxystearinsäure, $C_{18}H_{36}O_3$, die sich beim Zersetzen aus den Sulfirungsprodukten jener Fette bildet, und die als gesättigte Säure kein Halogen zu addiren im Stande ist.

VI. Firnisse und Lacke.

Es ist eines der schwierigsten und undankbarsten Gebiete der ganzen Technologie, das Feld der Firnisse und Lacke, und um den analytischen Theil steht es keineswegs besser als um den fabrikatorischen — unser bisheriges Wissen ist nur Stückwerk.

Lediglich weil die fetten Oele eine der wichtigsten Grundlagen für diese komplicirt zusammengesetzten Gemische bilden, mögen einige

Angaben über die analytische Prüfung der Firnisse und Lacke hier Platz finden.

Man versteht unter Firnissen und Lacken Flüssigkeiten, die die Eigenschaft besitzen, auf glatte Oberflächen dünn aufgestrichen rasch zu erhärten und einen elastischen, widerstandsfähigen Ueberzug zu bilden, der die überzogenen Oberflächen gegen Luft und Feuchtigkeit nach Möglichkeit abschliesst. Das kann geschehen, indem entweder ein vorhandenes flüchtiges Lösungsmittel entweicht und den gelösten Stoff — es handelt sich dabei wohl ausnahmslos um Harze — als Oberflächenschicht zurücklässt, oder indem ein fettes Oel sich in seinen Eigenschaften so verändert, dass es aus dem flüssigen allmählich in den festen und zugleich elastischen Zustand übergeht. Man unterscheidet die eigentlichen Firnisse, nur aus fetten Oelen resp. deren Umwandlungsprodukten bestehend, und die Lacke. Die letzteren theilt man ein in „flüchtige" Lacke (vernis volatils) — auch als Spiritus-, Amylacetat-, Terpentinöl-Lacke etc. unterschieden — und in fette Lacke (vernis gras), auch Oellacke oder Lackfirnisse genannt. Die Oellacke enthalten ausser der Harzbasis trocknendes Oel und flüchtiges Lösungsmittel; sie stellen danach Mischungen der beiden ersten Gruppen vor.

Als wichtigster Firniss sei der Leinölfirniss ausführlicher besprochen. Das Leinöl und mehr oder weniger alle trocknenden Oele besitzen die Eigenschaft, in dünnen Schichten der Luft ausgesetzt einzutrocknen und eine immer härter werdende Haut zu geben, zu deren Entstehung die Oele durch den gleichzeitig oxydirenden und polymerisirenden Einfluss des Luftsauerstoffes veranlasst werden. Ueber die freiwillige Ueberführung der trocknenden Oele in Firnisse ist das eigentlich alles, was wir wissen, trotz des klassischen Werkes von Mulder[1]) und der neueren interessanten und belehrenden Arbeiten von Fahrion, Weger, Lippert, Treumann u. A. Nur selten aber kann sich die Technik mit der freiwilligen Bildung solcher fetten Firnisse begnügen, sie muss vielmehr diese langsame Arbeit mit Hilfe wirksamer Agentien — der sog. Sikkative — selbst in die Hand nehmen und so die trocknenden Oele in den Firniss überführen, ein Produkt, das in Stunden das zu leisten vermag, wozu die Oele selbst nur langsam kommen können, sich in einen festen, elastischen Ueberzug zu verwandeln. Die wichtigsten Rohmaterialien der Firnissfabrikation sind somit einerseits die trocknenden Oele, andererseits die Sikkative.

Unter den Oelen steht in erster Linie das Leinöl, dem sich das japanische Holzöl (Tungöl), das Mohnöl, Nuss-, Hanf- und Kottonöl an-

[1]) Die Chemie der austrocknenden Oele. Berlin, J. Springer, 1867.

schliessen. Die analytische Prüfung dieser Oele erfolgt nach den im vorigen Kapitel dargelegten Methoden.

Von besonderer, wenn auch vorsichtig zu beurtheilender Wichtigkeit ist die Bestimmung der Jodzahl. Beim Leinöl darf man wohl im Allgemeinen annehmen, dass es um so geeigneter zur Firnissbereitung ist, je höher seine Jodzahl liegt, die bis über 200 steigen kann und bei guten, frischen Oelen fast immer über 180 liegt. Alte, aber sehr brauchbare Oele können indessen auch niedrigere Jodzahlen aufweisen. Nach Wijs soll mit der Jodzahl auch das spec. Gewicht steigen; ebenso giebt die Refraktion Anhaltspunkte für die Menge der ungesättigten Glyceride[1]). Nebenbei muss das Leinöl auf Klarheit, auf Abwesenheit unverseifbarer Oele (Mineral- und Harzöle) und auch von Kolophonium geprüft werden.

Mit diesen Prüfungen begnügt sich der Lackfabrikant aber nicht. Er verlangt ein sogenanntes „Lackleinöl", ein Oel, das „nicht bricht". Die rohen, nicht abgelagerten Leinöle enthalten stets noch sogenannte Schleimsubstanzen (Eiweisskörper oder ähnlich komplicirte Gebilde), die bei gewöhnlicher Temperatur jahrelang in den Oelen gelöst bleiben können, es aber verhindern, dass aus ihnen klare, gleichmässige Lacke entstehen. Man prüft auf die Abwesenheit von Schleim durch rasches Erhitzen der Oelprobe in einem Reagensglas auf 280—320°, wobei ein schleimfreies Oel nicht brechen, d. h. gelatinöse Ausscheidungen zeigen darf. Auf diese wenigen Bestimmungen beschränkt sich zumeist die Prüfung des Leinöls. Diejenige der übrigen trocknenden Oele erfolgt nach bekannten Methoden; eine Besprechung einzelner speciell technischer, von der Praxis bevorzugter Methoden (Probekochen etc.) verbietet leider der Raum. Das zweite Rohmaterial der Firnissfabrikation sind die Sikkative, Körper, mittelst deren die Oele rasch in die Firnisse verwandelt werden, und zwar giebt es hierfür zwei wesentlich verschiedene Methoden, deren ältere gewöhnlich als das „Kochen" des Oeles mit Sikkativ, die jüngere als die „kalte" Behandlung mittelst der Resinate und Linoleate bezeichnet wird, obgleich genau genommen weder dort vom Kochen noch hier vom Behandeln in der Kälte die Rede ist. Nach dem alten Verfahren erhitzt man das Leinöl unter Zugabe von anorganischen Blei- oder Mangansalzen und gutem Rühren einige Stunden lang auf Temperaturen, die meist über 200° liegen, bis die nöthige Konsistenz erreicht ist. Die wichtigsten Sikkative dieser Art sind: Bleiglätte, Mennige und andere Bleioxyde einer- und eine grössere Anzahl von Mangansalzen (Oxydhydrat, Superoxydhydrat, Braunstein, Borat u. s. w.)

[1]) Ueber die Grenzen dieser Bestimmung s. M. Weger, Zeitschr. angew. Chem. 1899, 297.

andererseits. Eine ausführlichere Liste derselben giebt M. Weger (Zeitschr. angew. Chem. 1897, 401). Eine wesentliche Anforderung macht man bei allen diesen Stoffen an den Feinheitsgrad, der für die Schnelligkeit ihrer Einwirkung von höchstem Werth ist. Sonst bietet ihre Untersuchung keine weitere Schwierigkeit.

Nach dem neueren Verfahren wird dagegen das Leinöl mit organischen Blei- oder Mangansalzen behandelt, die sich bei mässiger Temperatur in den Oelen schnell und vollkommen lösen und bei 120 bis 150° rasch die Umwandlung in Firniss zu bewirken vermögen; durch gleichzeitiges Blasen mit Luft und die damit erreichte Sauerstoffaufnahme wird die Firnissbildung zumeist befördert. Die technisch wichtigsten Salze dieser Kategorien sind das harzsaure Blei, Manganoxydul oder -Oxyd, das leinölsaure Mangan, sowie vor allem die gemischten Salze, harzsaures und endlich leinölsaures Blei-Mangan. Nach M. Weger (Zeitschr. angew. Chem. 1896, 535) sind zur Zeit am beliebtesten: harzsaures Manganoxydul, bis zu 6—7% lösliches Mn enthaltend, ferner geschmolzenes leinölsaures Mangan (9—9½% lösliches Mn), sowie vor allem geschmolzenes harzsaures Blei-Mangan mit 8—9% löslichem Pb und 1½—2% löslichem Mn. Die löslichen Sikkative sind im Allgemeinen um so besser, je mehr lösliche und je weniger unlösliche Metallsalze sie enthalten. Man prüft hierauf quantitativ durch Extraktion einer gewogenen Menge Substanz mit kaltem wasserfreien Aether oder Chloroform (bei Präparaten aus harzsaurem Blei). Diese Lösungsmittel lösen dieselben Antheile, wie Leinöl bei 120—150°.

Ferner führt man Metallbestimmungen einerseits im Rückstand aus, andererseits in der Asche der Ausgangssubstanz; die Differenz ergiebt den Mineralgehalt der löslichen Antheile. Gute Präparate sind heutzutage aber meist völlig löslich. Will man, was in der Regel kaum nöthig, freies Harz in den Resinaten bestimmen, so kann man weder durch Extraktion mit Alkohol, noch durch Titration des alkoholischen Extrakts zu brauchbaren Zahlen kommen, da man stets zu hohe Resultate erhält. Bei Gegenwart geschmolzener Resinate geht neben Harz auch harzsaures Salz in Lösung, das auch die richtige Titration unmöglich macht. Vorläufig ist nur eine indirekte Methode zur annähernd richtigen Harzbestimmung bekannt, auf die hier nur verwiesen werden kann (Ztschr. angew. Ch. 1897, 403). Man verlangt ausserdem von einem Sikkativ, dass es das Oel nicht, oder doch möglichst wenig dunkler färbe, dass es weder Trübung noch Satz im Oel erzeuge (eine Bedingung, der die Bleisikkative meist nicht völlig entsprechen), sowie dass der mit ihnen erhaltene Leinölfirniss rasch (in 8 bis höchstens 12 Stunden) trockne, auch nach längerem Stehen in der Trockenzeit nicht nachlasse und klebrig werde. — Als flüssiges Sikkativ wird eine

Lösung bezeichnet und gehandelt, die durch Auflösen von 1—2 Theilen der „geschmolzenen" Sikkativsorten in 2—3 Theilen Terpentinöl hergestellt wird. Den Terpentinölgehalt bestimmt man annähernd genau durch $^1/_2$-stündiges Trocknen im Trockenschrank bei 160—170° im offenen Schälchen (wobei freilich die nicht flüchtige Oxydationsprodukte des Lösungsmittels unbeachtet bleiben). Ferner bestimmt man Blei und Mangan und prüft auf Harz und Leinöl. Auch hier ist die praktische Prüfung die wichtigste.

Weit schwieriger als die analytische Prüfung der Rohprodukte ist diejenige des fertigen Leinölfirnisses. Alle bekannten Konstanten variiren hier in weitem Verhältniss, was nicht Wunder nehmen kann, wenn man sich überlegt, dass Zahlen, wie Jod-, Säure-, Verseifungszahl, wesentlich davon abhängen müssen, ob bei der Herstellung stark oder schwach, lange oder kurze Zeit erhitzt wurde, ob unter gleichzeitiger Mitwirkung der Luft oder ohne dieselbe gearbeitet wurde. Es dürfte darum fast unmöglich sein, aus derartigen Konstanten auf die Reinheit oder Art der den Firnissen zu Grunde liegenden verseifbaren Oele sichere Schlüsse zu ziehen. Dagegen kann man die eventuelle Anwesenheit unverseifbarer Oele (Mineralöl, Harzöl) in Firnissen mit Leichtigkeit nach den üblichen Verfahren der Fettchemie erkennen, da bei der Firnissbildung selbst eine Zunahme des Unverseifbaren nicht erfolgt. Es gilt dies nicht nur für die Firnisse, die mit Hilfe von Sikkativen gewonnen werden, sondern auch für die als Standöl, Dicköl und unter anderen Namen bezeichneten Produkte, die durch warmes Blasen mit Luft oder durch Erhitzen in Schalen aus Leinöl gewonnen werden, sowie für alle geblasenen Oele (Kotton-, Rüb-, Maisöl), die allmählich immer weitere Verwendung in der Firniss- und Lackindustrie finden. Geringe Mengen Harz sind in Firnissen mit Sicherheit nicht nachzuweisen.

Zur Unterscheidung ungekochten Leinöls von gekochten Oelen empfiehlt F. Evers[1]) eine zuerst von G. Morpurgo angegebene Methode: 5 g Oel werden mit etwa $1^1/_2$ g Aetzkali in wässrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad völlig verseift, dann der Alkohol verdampft und die Seife mit viel Wasser aufgenommen. Die klare erkaltete Seifenlösung wird dann allmählich mit Kochsalz versetzt, bis keine Fällung von Seife mehr erfolgt. Nach dem Absetzen der Seife wird filtrirt und das Filtrat mit Essigsäure stark angesäuert. Leinöl, welches ohne Sikkative für sich gekocht ist (Standöl etc.), giebt hierbei eine starke Trübung, während die Seife aus frischem Oel durch Kochsalz völlig gefällt wird, so dass bei der geschilderten Operation keine Trübung erfolgt.

Das wichtigste Prüfungsverfahren für Firnisse dagegen ist das-

[1]) Chem.-Ztg. 1899, 334.

jenige, das über die Schnelligkeit des Auftrocknens und die Eigenschaften des dabei gebildeten trocknen Ueberzuges Aufklärung giebt. Ein guter Firniss muss, dünn auf eine Glastafel gestrichen, in 8—12 Stunden, spätestens im Verlauf eines Tages, zu einer harten, durchsichtigen, sich nicht werfenden Haut eintrocknen, an der der prüfende Finger bei mässigem Druck nicht haften bleibt. Diese Schicht soll bei längerem Liegen an geschützter Stelle an Härte eher zunehmen, jedenfalls aber kein nachträgliches Kleben zeigen.

Die mit grosser Sorgfalt von Weger[1]) und von Lippert[2]) durchgeführten Versuche, die allmähliche Sauerstoffaufnahme dünner Anstriche mit Hülfe der Wage näher zu studiren (Tafelverfahren), haben leider zu einer praktischen Analysenmethode einstweilen noch nicht geführt. — Man verlangt ferner von den Firnissen, dass sie völlig klar und salzfrei sind; endlich sollen sie eine gewisse Konsistenz aufweisen, die zumeist von der Luftzufuhr und der Temperatur bei der Herstellung abhängig ist, während die Art der Sikkative darauf wenig Einfluss übt.

Die sog. „flüchtigen Lacke" bestehen, wie bereits erwähnt, zumeist aus Harzlösungen in einer grösseren Reihe von Flüssigkeiten, unter denen Alkohol und Terpentinöl die gebräuchlichsten sind. Die Prüfung des Alkohols kann als bekannt vorausgesetzt werden. Aber auch das Terpentinöl bedarf der analytischen Kontrolle, seit unter der Bezeichnung „Patent-Terpentinöl" Verschnitte mit leichten Mineralölen in den Handel kommen. Die neuestens vorgeschriebene zolltechnische Prüfung desselben mit Anilin wird ebenso, wie die frühere mit rauchender Salzsäure von F. Ewers[3]) verworfen, der statt dessen empfiehlt, das Bromadditionsvermögen des Terpentinöls zu prüfen, das auf 1 ccm mindestens 1,8 g Brom in wässriger Lösung zur Sättigung verbraucht. Diese Angaben werden von C. Schreiber und F. Zetzsche[4]) bestätigt, die statt des Bromwassers nur eine der Koppeschaar'sche Lösung entsprechende haltbare Flüssigkeit empfehlen: 15 g Kaliumbromat und 50 g Kaliumbromid in 1 l Wasser (Bromgehalt 40—40½ g im Liter). 1 ccm des zu prüfenden Terpentinöls wird mit Alkohol auf 50 ccm verdünnt und 20 ccm der gut gemischten Lösung mit 20 ccm der Bromsalzlösung, sowie 20 ccm Schwefelsäure (1 : 3) ½ Minute kräftig geschüttelt. Bei reinem Oel tritt alsdann vollständige Entfärbung ein; ist dies nicht der Fall, so muss eine genauere Untersuchung (fraktionirte Destillation etc.) des Oels erfolgen.

---

[1]) Ztschr. angew. Chem. 1897, 401; 1898, 490; 1899, 300. Chem. Revue 1897, 285; 1898, 1 u. 213.

[2]) Ztschr. angew. Chem. 1898, 412; 1899, 513; 1900, 133.

[3]) Chem.-Ztg. 1899, 312.

[4]) Chem.-Ztg. 1899, 686.

Neben den genannten Lösungsmitteln werden aber auch Methyl- und Amylalkohol, Aether, Aethyl- und Amylacetat, Aceton, Mineral-, Harz- und Steinkohlentheeröle zur Lackfabrikatien herangezogen. — Die Menge der flüchtigen Lösungsmittel kann man durch geeignetes Abtreiben und Wägen des Rückstands meist annähernd genau bestimmen, ebenso ist ihre Natur durch Bestimmung der Siedepunkte und auf den übrigen üblichen Wegen leicht zu erkennen. Die Harze, wie Schellack oder Sandarak, ebenso Nitrocellulose, Asphalt und ähnliche Produkte werden, falls nur eines die Grundlage eines Lackes bildet, an ihren Konstanten und Reaktionen meist erkannt. Schwierig ist es schon, wenn eine Mischung verschiedener Harze zur Verwendung kam.

Liegen aber gar Oellacke zur Untersuchung vor, so ist eine analytische Erkenntniss so gut wie unmöglich. Zu den bereits besprochenen Rohmaterialien: trocknenden Oelen resp. Firnissen, Terpentinöl und direkt löslichen Harzen, kommen noch solche Harzkörper, die vor der Verwendung einem Schmelzprocess resp. einer partiellen Destillation unterzogen werden (Zanzibar-, Mozambique- oder Madagaskar-Kopal, Kauri etc.), so dass jeder Oellack eine Kombination von mindestens 3 sehr variablen Bestandtheilen ist; auch auf harzsaure Salze und auf Harzester ist Rücksicht zu nehmen! Bedenkt man schliesslich, dass die Produkte, die wir „fette Lacke“ nennen, oft nicht nur einen, sondern mehrere frische oder veränderte (Kopal) Harze enthalten, dass sie in verschiedenen Verhältnissen mit verschiedenen Firnissen gemischt sind, die ihrerseits wieder die verschiedenste Herstellung gefunden haben, so wird man leicht einsehen, dass hier unsere analytischen Fähigkeiten versagen müssen. Eine analytische Trennung von fettem Oel und geröstetem Kopal ist heutzutage so wenig möglich, wie die verschiedener Harzkörper. Die chemische Analyse eines fetten Lackes beschränkt sich daher in der Hauptsache auf Folgendes: Der Gehalt an Terpentinöl lässt sich annähernd bestimmen (s. oben unter „flüssiges Sikkativ“). Man bestimmt den Glührückstand und in ihm die Trockenstoffe (Pb, Mn) und eventuell alkalische Erden. Sind letztere in grösserer Menge zugegen, so kann man ziemlich sicher schliessen, dass kein reiner Kopallack vorliegt, sondern ein Harzkalk-Lack oder ein Mischlack. Ueber den Werth oder Unwerth eines solches Produktes giebt lediglich die praktische Prüfung Aufschluss. Die Gesichtspunkte aber, nach denen ein Lack zu beurtheilen ist, sind wieder völlig vom Verwendungszweck abhängig und deshalb nicht allgemein zu präcisiren. Auch physikalische Prüfungen des getrockneten Lackanstrichs sind vorgeschlagen und Prüfungsapparate hierfür konstruirt worden — meist ohne weiteren Erfolg. Die wichtigste Prüfungsmethode bleibt vorläufig der versuchsweise Gebrauch[1]).

[1]) Vgl. J. Treumann, Zeitschr. öffentl. Chem. 1897, 601 ff.; 1898, 529.

Die Untersuchung der Harze, Balsame und Gummiharze.

Von

Dr. Karl Dieterich-Helfenberg.

Direktor der Chemischen Fabrik Helfenberg Akt.-Ges. vorm. E. Dieterich.

Unter Balsamen, Harzen und Gummiharzen verstehen wir verschieden zusammengesetzte Gemische, welche als Sekrete meist nicht einheimischer Pflanzen theils technische, theils medicinische Verwendung finden; dieselben werden gewöhnlich auf so irrationelle, ja sogar oft rohe Art und Weise gewonnen, dass das, was wir als Balsame, Harze oder Gummiharze in unsere Hände bekommen, völlig umgestaltete, jedenfalls gänzlich andere Produkte sind, als wie sie im Stammbaum selbst vorkommen. Da, wie schon gesagt, die meisten der Harzlieferanten nicht einheimisch sind, so ist es nur bei wenigen Harzkörpern bisher gelungen, authentische Proben vom Stammbaum selbst zu erlangen. Es liegt ja klar auf der Hand, dass bei dem weiten Weg, den die Harzkörper zu machen haben, bei den vielen Händen, durch welche sie gehen, bei ihrer gänzlich veränderten, inkonstanten Zusammensetzung gerade die Untersuchung authentisch reiner, vom Stammbaum direkt entnommener Proben von hohem Werth, ja für die Beurtheilung und für die Werthbestimmung von grundlegender Bedeutung sein muss. Die aus authentisch echten Harzkörpern erhaltenen Analysenresultate haben — so beim Perubalsam — zu einem gewissen Abschluss geführt, haben aber auch andererseits gezeigt, dass die Handelsprodukte nur in den wenigsten Fällen den echten Harzkörpern entsprechen, und dass man nicht erwarten oder fordern soll, dass die Handelsprodukte den Normalprodukten entsprechen müssten. Derartige Forderungen wären einer Boykottirung fast aller Handelssorten gleichbedeutend. Wenn wir somit den Handelsprodukten a priori gewisse Schwankungen zubilligen müssen, wenn wir nicht wie bei Fetten und Oelen gut übereinstimmende Zahlen

erwarten dürfen, so müssen wir doch — leider — konstatiren, dass die bisher erhaltenen Analysenresultate der Harzkörper nicht allein schwanken, sondern im Allgemeinen sogar oft direkt widersprechende sind. Es ist aus diesen Gründen also nicht möglich, wenigstens jetzt noch nicht, resp. noch nicht in allen Fällen, an dieser Stelle durchaus sichere Methoden und durchaus zuverlässige und gerechte Grenzwerthe und Anforderungen aufzustellen; die Zukunft und weitere gründliche Prüfungen ganz reiner Produkte werden uns aber gewiss zu dem Ziele führen, welches die Analyse der Fette und Oele schon zum Theil erreicht hat. So wenig im chemischen Sinn die Fette und Oele als wohlcharakterisirte Körper und die Harze als veränderliche Gemische meist amorpher, noch theils unbekannter Körper gemein haben, so sehr ist man bestrebt gewesen, die Untersuchungsmethoden der ersteren auf letztere zu übertragen. Im Allgemeinen darf man nach K. Dieterich wohl folgende Punkte für die schlechte Uebereinstimmung der Werthe — von den qualitativen Proben gar nicht zu reden — verantwortlich machen:

1. Das Fehlen einheitlicher, rationeller Methoden unter Festlegung allgemein gültiger Ausführungsvorschriften.
2. Die geringe Individualisirung der Methoden ohne Berücksichtigung der neueren Harzchemie.
3. Die Verwendung von Extrakten an Stelle der unveränderten Naturdroge.
4. Das Fehlen von Untersuchungen über authentisch reine, direkt vom Stammbaum entnommene Harzprodukte als Grundlage für die Werthbestimmung. (Bisher sind nur wenige derartiger authentisch echter Harzkörper — Perubalsam, Styrax und einige andere — untersucht worden.)

Man darf zur Verbesserung der Harzanalyse, wie K. Dieterich wiederholt ausgeführt hat, folgende Punkte als Leitsätze aufstellen:

1. Die Verwendung der Naturdroge zur Analyse.
2. Die Feststellung einheitlicher Vorschriften zur Ausführung rationeller Methoden.
3. Die Individualisirung dieser Methoden auf Grund der neusten Harzchemie.
4. Bevorzugung quantitativer Methoden vor qualitativen, besonders Farben-Reaktionen.
5. Festlegen von Grenznormalwerthen auf Grund von Untersuchungen authentisch reiner, vom Stammbaum direkt entnommener Proben.

Eine kritische Sichtung der bisher vorhandenen Resultate, eine Lösung der theilweise vorhandenen Widersprüche, genau präcisirte Methoden und Grenzwerthe und Anforderungen können natürlich in einer

kurzen Abhandlung, wie durch die vorliegende, schon in Rücksicht auf den beschränkten Platz nicht gegeben werden; die richtige Anwendung der Methoden, die Beurtheilung und Nutzanwendung der bisher erhaltenen Werthe und Erfahrungen muss selbstredend einem speciellen ausführlichen Handbuch der Analyse der Harze[1]) vorbehalten bleiben. Das was an dieser Stelle wiedergegeben werden soll, macht nur darauf Anspruch, ein Ueberblick und Grundriss der Analyse der Harze zu sein, um auch den in der Analyse der Harze Unerfahreneren die Punkte an die Hand zu geben, welche erst unter Benutzung eines ausführlichen Leitfadens über die Harzanalyse zur einigermaassen einwandfreien Beurtheilung dieser Rohprodukte führen können; auch konnten, schon in Rücksicht auf den Platz, nur die gebräuchlichsten und wichtigsten Balsame, Harze und Gummiharze aufgenommen werden.

Die Untersuchung der Harze findet sowohl auf qualitativem, wie auf quantitativem Wege statt. Während vor Jahren fast nur qualitative Proben, Farbenreaktionen etc. zur Identificirung — hierin hat sich Hirschsohn ein grosses Verdienst erworben — und Beurtheilung herangezogen wurden, verfügen wir heute schon über eine stattliche Anzahl von quantitativen Prüfungen. Von letzteren verdienen besonders die von Fetten und Oelen auf die Harze übertragenen Bestimmungen der Säure-, Ester- und Verseifungszahl Erwähnung; das Verdienst, diese Prüfungen auf die Harze übertragen zu haben, gebührt A. Kremel, mit diesem fast gleichzeitig v. Schmidt und Erban, Williams, Mills, E. Dieterich, Gehe und Co. und später Beckurts und Brüche, K. Dieterich u. A. m. Während man diesen von den Fetten übertragenen Bestimmungen wirklichen Werth zumessen muss, sind die Jod- und Bromzahlen der Harze von nur relativem Werth. In neuster Zeit sind die Methyl-, Karbonyl-, Acetylzahlen (Methylzahlen nach Gregor-Bamberger, Karbonylzahlen nach Kitt, Acetylzahlen nach K. Dieterich) und die Untersuchung der Harzalkohole und Harzsäuren (nach K. Dieterich) noch als Fortschritt, resp. Bereicherung der vorhandenen quantitativen Methoden hervorzuheben.

Dass auf die Entwicklung der Harzanalyse auch die Fortschritte der Harzchemie — speciell die werthvollen Arbeiten von A. Tschirch[2]) und seinen Schülern — einen grossen Einfluss gehabt haben und stets haben werden, ist nicht zu verkennen.

Nach dem heutigen Stand der Harzanalyse werden im Allgemeinen folgende quantitative Bestimmungen durchgeführt:

---

[1]) Dr. K. Dieterich, „Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze“ nebst ihrer Chemie und Pharmakognosie, Julius Springer, Berlin 1900.

[2]) Prof. Dr. A. Tschirch, „Harze und Harzbehälter“. Verlag von Gebr. Borntträger. Berlin 1900.

Bestimmung der:

a) Säurezahl nach verschiedenen Methoden,
b) Esterzahl durch Berechnung,
c) Verseifungszahl, resp. Harzzahl nach verschiedenen Methoden,
d) des Wassergehaltes,
e) der Asche,
f) des alkohollöslichen Antheils,
g) des alkoholunlöslichen Antheils,
h) der von anderen Lösungsmitteln aufgenommenen Antheile,
i) des spec. Gewichtes.

Hierzu kommen noch die:

k) Speciellen Bestimmmungen, wie die des Cinnameïns und Harzesters im Perubalsam,
l) die Identitätsreaktionen, z. Theil mit a, b, c und o zusammenfallend.
m) Acetyl-, Carbonyl- und Methylzahlen,
n) Untersuchung der Harzsäuren und Harzalkohole.
o) qualitativen Reaktionen.

I. Methoden.

Es sei vorausgeschickt, dass für die verschiedenen Methoden und Arten der Säurezahl-, Esterzahl- und Verseifungszahlbestimmungen von K. Dieterich gewisse, schon in der Fettanalyse theilweise allgemein gültige Abkürzungen vorgeschlagen worden sind (vergl. dessen „Analyse der Harze", Julius Springer, Berlin 1900, S. 37 u. 53), welche sofort die angewendete Methode erkennen lassen.

Folgende Abkürzungen werden bei den Methoden und Grenzwerthen systematisch durchgeführt:

Abkürzung:		Bedeutung:
S.-Z. d.	=	Säurezahl direkt bestimmt.
S.-Z. ind.	=	Säurezahl durch Rücktitration bestimmt.
S.-Z. f.	=	Säurezahl der flüchtigen Antheile.
E.-Z.	=	Ester-Zahl.
V.-Z. h.	=	Verseifungszahl auf heissem Weg erhalten.
V.-Z. k.	=	Verseifungszahl auf kaltem Weg erhalten.
H.-Z.	=	Harzzahl.
G.-V.-Z.	=	Gesammt-Verseifungszahl.
G.-Z.	=	Gummi-Zahl.
A.-Z.	=	Acetyl-Zahl (resp. A.-S.-Z., A.-E.-Z., A.-V.-Z.).
C.-Z.	=	Carbonyl-Zahl.
M.-Z.	=	Methyl-Zahl.

Endlich erübrigt es noch, zum Verständniss vorauszuschicken die:

Definition
der

1. Säurezahl (direkt und indirekt): Die Anzahl Milligramme KOH, welche die freie Säure von 1 g Harz bei der direkten oder Rücktitration zu binden vermag.

2. Säurezahl der flüchtigen Antheile: Die Anzahl Milligramme KOH, welche 500 g Destillat von 0,5 g Gummiharz (Ammoniacum, Galbanum), mit Wasserdämpfen abdestillirt, zu binden vermögen.

3. Verseifungszahl (heiss und kalt): Die Anzahl Milligramme KOH, welche 1 g Harz bei der Verseifung auf kaltem oder heissem Wege zu binden vermag.

4. Harzzahl: Die Anzahl Milligramme KOH, welche 1 g gewisser Harze und Gummiharze bei der kalten fraktionirten Verseifung mit nur alkoholischer Lauge zu binden vermag.

5. Gesammt-Verseifungszahl (fraktionirte Verseifung): Die Anzahl Milligramme KOH, welche 1 g gewisser Harze und Gummiharze bei der kalten fraktionirten Verseifung mit alkoholischer und wässeriger Lauge nacheinander behandelt in summa zu binden vermag.

6. Gummizahl: Die Differenz von Gesammtverseifungs- und Harzzahl.

7. Esterzahl: Die Differenz von Verseifungs- und Säurezahl.

8. Acetylzahl: Die Differenz von Acetylverseifungs- und Acetylsäurezahl.

9. Carbonylzahl: Die Procente Carbonylsauerstoff der angewandten Substanz.

10. Methylzahl: Die Menge Methyl, welche 1 g Harz ergiebt.

Im Speciellen lassen sich je nach Beschaffenheit des Untersuchungsmaterials — vergl. die Beispiele — für die einzelnen Bestimmungen der Kennzahlen folgende Ausführungsvorschriften aufstellen, wobei zu bemerken ist, dass für die grösste Zahl der Harzkörper mehrere Methoden ausgearbeitet worden sind.

a) Säurezahl.

1. Durch direkte Titration (S.-Z. d.)[1]) nach E. Kremel:

α) der vollständigen Lösung des löslichen Harzkörpers in Alkohol, Chloroform etc.

Ausführung: 1 g des betreffenden Balsams, Harzes etc. wird in dem geeigneten Lösungsmittel resp. in einer Mischung derselben gelöst

[1]) Vergl. die Abkürzungen vorige Seite.

und unter Zusatz von Phenolphtaleïn und alkoholischer $^1/_2$ N.- oder $^1/_{10}$ N.-Kalilauge bis zur Rothfärbung titrirt.

Beisp.: Fast alle Harzkörper, für welche besondere Methoden nicht ausgearbeitet wurden.

β) nach Herstellung eines alkoholischen Extraktes bei nur theilweise löslichen Harzkörpern und Titration der alkoholischen Extraktlösung.

Ausführung: Man verfährt genau so, wie bei *α*), nur nimmt man eine alkoholische Lösung des Extraktes und berechnet nach der Titration auf 1 g Rohprodukt.

Beisp.: Gummiharze, Benzoë, Styrax etc.

γ) nach Herstellung eines wässrig-alkoholischen Auszuges bei nur theilweise löslichen Harzkörpern und direkter Titration des Auszuges.

Ausführung: Man erschöpft durch Kochen 1 g des fein zerriebenen Materials mit 30 ccm Wasser durch Erhitzen am Rückflusskühler und durch darauffolgenden Zusatz von 50 ccm starken Alkohols (96%) und nochmaliges Kochen am Rückflusskühler — 15 Minuten für jede Extraktion —, lässt erkalten und titrirt, ohne zu filtriren, mit alkoholischer $^1/_2$ N.-Kalilauge und Phenolphtaleïn bis zur Rothfärbung.

Beisp.: Myrrha, Bdellium, Opoponax, Sagapen etc.

2. ***Durch Rücktitration*** (S.-Z. ind.) nach K. Dieterich:

α) bei völlig oder fast völlig löslichen — esterfreien — Harzen, wobei die Lauge gleichzeitig die Säure bindet und das Harz löst.

Ausführung: 1 g des betreffenden esterfreien, fein zerriebenen Harzes wird mit 25 ccm alkoholischer $^1/_2$ N.-Kalilauge und 50 ccm Benzin (bei Copal Benzol) übergossen, in einer Glasstöpselflasche 24 Stunden — jedenfalls bis zur vollständigen Lösung oder bis eine weitere Lösung nicht mehr stattfindet — stehen gelassen und mit $^1/_2$ N.-Schwefelsäure und Phenolphtaleïn zurücktitrirt.

Beisp.: Colophon, Dammar, Sandarak, Mastix, Guajak, Copal etc.

β) bei nur theilweise löslichen — esterhaltigen, aber schwer verseifbaren — Harzkörpern, wobei die Lauge die Säure bindet und die sauren Antheile herauslöst.

Ausführung: 1 g des betreffenden esterhaltigen, schwer verseifbaren Harzes — vorher fein zerrieben — wird mit 10 ccm alkoholischer $^1/_2$ N.- und 10 ccm wässriger $^1/_2$ N.-Kalilauge übergossen, in einer Glasstöpselflasche 24 Stunden stehen gelassen und dann unter Zusatz von 500 ccm Wasser zurücktitrirt.

Beisp.: Asa foetida, Olibanum.

γ) bei nur theilweise löslichen — esterhaltigen — Harzkörpern unter Verwendung eines wässerig-alkoholischen Auszugs.

Ausführung: 1 g des betreffenden, fein zerriebenen Harzkörpers

kocht man am Rückflusskühler 15 Minuten mit 50 ccm Wasser, fügt dann 100 ccm starken Alkohol hinzu, kocht nochmals 15 Minuten und lässt erkalten. Man ergänzt die Flüssigkeit incl. angew. Substanz auf 150 g, versetzt 75 g des Filtrats (= 0,5 g Substanz) mit 10 ccm alkoholischer $^1/_2$ N.-Kalilauge, lässt genau 5 Minuten in einem Kölbchen stehen und titrirt dann mit $^1/_2$ N.-Schwefelsäure und Phenolphtaleïn zurück.

Beisp.: Ammoniacum, Galbanum, Gutti.

δ) bei fast ganz löslichen, esterhaltigen, aber leicht verseifbaren Harzen unter Verwendung des Naturproduktes, keiner Lösung, Auszugs u. s. w.

Ausführung: Man nimmt nur 10 ccm alkoholische $^1/_2$ N.-Lauge, lässt aber genau 5 Minuten stehen und verwendet das fein zerriebene Naturprodukt, kein Extrakt oder Auszug etc.

Beisp.: Benzoë.

3. Durch Bestimmung der flüchtigen Säuren. (Bei Gummiharzen mit viel ätherischem Oel.) (S.-Z. f.) nach K. Dieterich:

Ausführung: 0,5 g des Harzproduktes übergiesst man in einem Kolben mit etwas Wasser und leitet nun heisse Dämpfe durch. Der erstere Kolben wird in einem Sandbad zur Verhütung zu starker Wasserdampf-Kondensation erhitzt. Die Vorlage beschickt man mit 40 ccm wässeriger $^1/_2$-Normalkalilauge und taucht das aus dem Kühler kommende Rohr in dieselbe ein. Man zieht genau 500 ccm über, spült das Destillationsrohr von oben her und unten gut mit destillirtem Wasser ab und titrirt unter Zusatz von Phenolphtaleïn zurück. In diesem Falle giebt die Säurezahl die Anzahl Milligramme KOH an, welche 500 ccm Destillat, von 0,5 g Harzkörper abdestillirt, zu binden vermögen.

Beisp.: Ammoniacum, Galbanum.

b) Esterzahl. (E.-Z.)

Stets indirekt zu bestimmen durch Berechnung und zwar durch Subtraktion der Säurezahl von der Verseifungszahl, mit Ausnahme der Fälle, wo die Säurezahl nach a) 3 bestimmt wird, und wo Harz- und Gesammtverseifungszahl vorhanden ist; in diesen Fällen lässt sich die Esterzahl nicht berechnen.

c) Verseifungszahl.

1. Auf heissem Wege (V.-Z. h.) nach A. Kremel:

α) der Lösung vollständig löslicher Harzkörper.

Ausführung: 1 g des betreffenden Harzkörpers wird gelöst und mit 25—30 ccm alkoholischer $^1/_2$ N.-Kalilauge am Rückflusskühler $^1/_2$ Stunde im Dampfbad im Sieden erhalten und nach Verdünnung durch Alkohol mit $^1/_2$ N.-Schwefelsäure und Phenolphtaleïn zurücktitrirt.

Beisp.: Fast alle Balsame und Harze, für welche specielle Methoden noch nicht ausgearbeitet sind.

β) der alkoholischen Lösung eines vorher mit Alkohol dargestellten Extraktes von nur theilweise oder schwer löslichen Harzkörpern.

Ausführung: Man verfährt genau so wie bei α), nur nimmt man eine alkoholische Lösung des Extraktes und berechnet auf 1 g Rohprodukt, nicht Extrakt.

Beisp.: Gummiharze, Benzoë, Styrax.

γ) wie α), nur verwendet man die Rohdroge nach vorherigem Wasserzusatz zur Lösung der gummösen Theile.

Beisp.: Myrrha.

2. *Auf kaltem Wege* (V.-Z. k.) nach K. Dieterich:

α) mit nur alkoholischer Lauge und Benzin „V.-Z. auf kaltem Wege", bei völlig löslichen Harzen.

Ausführung: 1 g des betreffenden Harzkörpers versetzt man in einer Glasstöpselflasche von 500 ccm Inhalt mit 50 ccm Benzin (spec. Gewicht 0,700 bei 15° C.) und 50 ccm alkoholischer $^1/_2$ N.-Kalilauge, lässt 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen und titrirt dann mit $^1/_2$ N.-Schwefelsäure zurück; eventuell (bei Perubalsam) sind ca. 300 ccm Wasser vorher hinzuzufügen, um die am Boden ausgeschiedenen Salze zu lösen.

Beisp.: Perubalsam, Copaïvabalsam, Benzoë, Styrax u. s. w.

β) mit alkoholischer und wässriger Lauge unter jedesmaligem Zusatz von Benzin nacheinander: „Fraktionirte Verseifung" incl. „Harzzahl" und „Gummizahl" bei unvollständig löslichen Harzkörpern.

Ausführung: Zweimal je 1 g des betreffenden Harzkörpers zerreibt man und übergiesst mit je 50 ccm Petroleumbenzin (0,700 spec. Gewicht bei 15° C.), dann fügt man je 25 ccm alkoholische $^1/_2$ N.-Kalilauge zu und lässt in Zimmertemperatur unter häufigem Umschwenken in zwei Glasstöpselflaschen von 1 Liter Inhalt 24 Stunden verschlossen stehen. Die eine Probe titrirt man nun unter Zusatz von 500 ccm Wasser und unter Umschwenken nach Verlauf dieser Zeit mit $^1/_2$ N.-Schwefelsäure und Phenolphtaleïn zurück. Diese Zahl ist die „Harzzahl". (H.-Z.) Die zweite Probe behandelt man weiter und zwar setzt man noch 25 ccm wässerige $^1/_2$ N.-Kalilauge und 75 ccm Wasser zu und lässt unter häufigem Umschütteln noch 24 Stunden stehen. Man verdünnt dann mit 500 ccm Wasser und titrirt mit $^1/_2$ N.-Schwefelsäure und Phenolphtaleïn unter Umschwenken zurück. Diese Zahl ist die „Gesammtverseifungszahl" (G.-V.-Z.) Die Differenz von und G.-V.-Z. und H.-Z ist die „Gummizahl". (G.-Z.)

Beisp.: Ammoniacum, Galbanum, Gutti.

d) Wassergehalt.
(Verlust bei 100° C.)

Ausführung: 2—3 g des betreffenden Harzkörpers werden bei 100° C. im Trockenschrank so lange erhitzt, bis konstantes Gewicht eingetreten ist. Bei Harzen mit ätherischem Oel ist der Verlust nicht allein auf das Wasser, sondern auch auf die flüchtigen Substanzen zurückzuführen und dann richtiger als „Verlust bei 100° C." zu bezeichnen.

Beisp.: Bei allen Harzkörpern mit Ausnahme der eigentlichen Balsame.

e) Aschegehalt.

Ausführung: Die bei der Bestimmung des Wassergehaltes erhaltenen Rückstände werden vorsichtig verascht.

Beisp.: Bei fast allen Harzkörpern.

f) Alkohollöslicher Antheil.

Ausführung: 10 g des betreffenden Harzes oder Gummiharzes werden entweder mit Sand gleichmässig gemischt und in einer Patrone im Soxhlet mit 90 resp. 96 %-igem Alkohol extrahirt, oder aber man löst am Rückflusskühler mit heissem Alkohol, bringt alles auf ein tarirtes Filter und wäscht mit heissem Alkohol nach. Die Filtrate werden verdampft und der Rückstand bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Beim Verdampfen der alkoholischen Filtrate ist es, um das Ueberkriechen zu vermeiden, nöthig, die Schale in eine zweite Schale mit Wasser zu setzen und letztere als Wasserbad zu benutzen. Der Alkohol steigt auf diese Weise nie höher als bis zum Niveau des äusseren Wassers. Bei allen Harzkörpern mit ätherischem Oel — z. B. Gummiharzen — empfiehlt es sich nicht den alkohollöslichen, sondern unlöslichen Antheil zu bestimmen und aus diesem den ersteren zu berechnen. Auf diese Weise kommen auch die sonst verloren gehenden flüchtigen Bestandtheile mit zur Bestimmung.

Beisp.: Bei fast allen in Alkohol theilweise löslichen Harzen.

g) Alkoholunlöslicher Antheil.

Ausführung: Die auf dem Filter resp. in der Patrone beim Ausziehen mit Alkohol bei f) verbleibenden Rückstände werden ebenfalls bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen. Eventuell ist — s. o. — der alkohollösliche Antheil hieraus zu berechnen.

Beisp.: Bei fast allen in Alkohol theilweise löslichen Harzen.

h) Die von anderen Lösungsmitteln aufgenommenen Antheile.

Ausführung: Man verfährt genau so wie oben sub f) und g), nur nimmt man Aether, Benzin, Petroläther, Chloroform, resp. das-

jenige Lösungsmittel, welches die in demselben löslichen Antheile aufnehmen soll. Auch kann der unlösliche Rückstand wie sub g) bestimmt werden. Von Körpern mit flüchtigen Substanzen gilt auch hier das sub f) und g) am Schluss Gesagte.

Beisp.: Bei fast allen in obigen Lösungsmitteln nur theilweise löslichen Harzen.

i) Specifisches Gewicht bei 15° C.

1. Bei Flüssigkeiten.

Ausführung: Das specifische Gewicht des betr. Balsams wird nach der altbekannten Methode mit der Mohr-Westphal'schen Waage direkt bestimmt.

Beisp.: Balsame wie Mekka-, Copaïva-, Perubalsam.

2. Bei festen Harzkörpern.

Ausführung: Man formt sich durch Erwärmen oder Schmelzen wie bei der Bestimmung des specifischen Gewichts des Wachses einen kleinen Kegel des Harzes — wobei zu vermeiden ist, dass Luft hineinkommt — und verfährt dann folgendermaassen unter Benutzung der Mohr'schen Senkwaage. Man lässt das Wägeschälchen ausserhalb des in einem Becherglas befindlichen Wassers von 15° C. hängen, sodass nur der unterhalb des Schälchens befestigte Bügel eintaucht, bringt den Harzkegel auf das Schälchen und stellt durch Reiter das Gleichgewicht her. Ersetzt man nun den Harzkörper durch Gewichte, so erhält man das Gewicht desselben in der Luft (= p); klemmt man hierauf den Harzkegel in den im Wasser befindlichen Bügel und bestimmt den Auftrieb (= v), so erhält man das specifische Gewicht direkt durch Division nach der bekannten Formel

$$s = \frac{p}{v}.$$

Auch kann man sich mit Vortheil des Aëro-Pyknometers bedienen oder — wie bei Colophonium — gewisser Salzlösungen von bekanntem Gehalt[1]).

k) Specielle Bestimmungen, wie die des Cinnameïns und der aromatischen Bestandtheile und der Harzester im Perubalsam.

Ausführung (nach K. Dieterich):

a) Die praktische Ausführung der Cinnameïnbestimmung schliesst sich direkt an diejenige des ätherunlöslichen Antheils an. Die ätherische Lösung, welche als Filtrat von der Bestimmung des ätherunlöslichen Antheils resultirt, wird in einem Scheidetrichter einmal mit 20 ccm einer zweiprocentigen Natronlauge ausgeschüttelt und sorgfältig getrennt. Zur

[1]) K. Dieterich, Analyse der Harze p. 113.

Lösung des Harzesters genügt es auch vollständig, einmal auszuschütteln. Die ätherische, gelbe Lösung überlässt man der Selbstverdunstung und stellt, wenn kein Aether mehr wahrzunehmen ist, 12 Stunden in den Exsikkator. Man wägt nun das erste Mal und nach nochmaligem 12-stündigen Stehen zum zweiten Mal. Das Mittel beider Zahlen, wie sie die Wägungen nach 12 und 24 Stunden ergeben, ist als Gehalt an Cinnameïn und aromatischen Stoffen anzugeben. Da diese Zahlen ausser Cinnameïn noch die anderen aromatischen Theile angeben, liegen sie höher, als nach folgender Methode:

β) Man verfährt wie bei *α*), nur schüttelt (nach Thoms) man die Lösung des Balsams zweimal mit je 20 ccm 2%-iger Lauge aus, wäscht zweimal mit Wasser nach und trocknet das ätherische Extrakt ½ Stunde auf dem Dampfbad. Diese Methode liefert etwas niedrigere Zahlen als *α*).

γ) Die praktische Ausführung der Harzesterbestimmung schliesst sich direkt an die des Cinnameïns an (nach K. Dieterich):

Ausführung: Zur Bestimmung des Harzesters (Zimmtsäureperuresinotannolester) fällt man die von der ätherischen Flüssigkeit getrennte braune alkalische Harzlösung mit verdünnter Salzsäure aus, filtrirt durch ein gewogenes Filter und wäscht unter Verwendung der Saugpumpe bis zum Ausbleiben der Chlorreaktion aus. Das bei 80° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknete Harz wird auf Procente berechnet angegeben. Ausserdem ist das Verhältniss von Harzester zum Cinnameïn zu berechnen.

Beisp.: Perubalsam.

l) Identitätsreaktionen.

Dieselben werden entweder durch die Bestimmung der S.-Z., E.-Z. und V.-Z. bewerkstelligt oder auf qualitativem Wege durch das physikalische und sonstige chemische Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien.

m) Acetyl-, Carbonyl- und Methylzahlen.

1. Acetylzahl. (A.-Z.) (nach K. Dieterich):

Ausführung: Die Acetylirung selbst wird so vorgenommen, dass das betreffende Harz mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat am Rückflusskühler bis zur völligen Lösung gekocht wird. Wo die Lösung nicht ganz erfolgt, wird so lange erwärmt, als sichtbar noch eine Abnahme der unlöslichen Produkte erfolgt. Die Lösung selbst wird in Wasser eingegossen, das ausgeschiedene Produkt gesammelt und so lange mit heissem Wasser aus-

gezogen und ausgekocht, bis alle freie Essigsäure vollständig entfernt ist. Ebenso werden die unlöslichen Rückstände von Dammar und Copal behandelt. Die erhaltenen Acetylprodukte werden dann wie gewöhnliche Harze behandelt, d. h. in Alkohol gelöst und durch direkte Titration die Säurezahl bestimmt. Die Verseifungszahl wird durch Kochen des Acetylproduktes mit alkoholischer $^1/_2$ N.-Lauge — $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler — festgestellt und durch Subtraktion dieser Acetyl-Säurezahl von der Acetyl-Verseifungszahl die eigentliche „Acetyl- (Ester-) Zahl" erhalten.

Beisp.: Terpentin, Colophon, Sandarak, Dammar, Copal etc.

2. ***Carbonylzahl.*** (C.-Z.) nach Kitt:

Ausführung: Zur Bestimmung der Carbonylzahl verfährt man so, dass man die zu untersuchende Substanz mit essigsaurem Natron und einer genau gemessenen Menge salzsaurem Phenylhydrazin in verdünnter alkoholischer Lösung erwärmt. Der Ueberschuss und die an der Reaktion nicht betheiligte Menge des Hydrazinsalzes wird zurückgemessen, indem man durch Oxydation mit Fehling'scher Lösung den Stickstoff abspaltet und im Messrohr auffängt. Die Carbonylzahl — die Procente Carbonylsauerstoff der angew. Substanz — ergiebt sich aus der Formel: Proc.: $O = V - Vo \frac{0{,}07178}{S}$, wobei $V - Vo$ die Differenz der auf 0 oder 760 mm reducirten Stickstoffvolumina bedeutet und S das Gewicht der angewendeten Substanz in g bezeichnet.

Beisp.: Sandarak, Elemi, Colophonium, Copal, Akaroïd etc.

3. ***Methylzahl.*** (M.-Z.) nach Gregor:

Ausführung: Im Allgemeinen beruht die Methode auf dem Zeisel'schen Verfahren, indem vermittelst Jodwasserstoffsäure die vorhandenen Methoxylgruppen als Methyljodid abgespalten werden. Letzteres wird wieder durch Silbernitrat als Jodsilber bestimmt und berechnet. Ausführliche Methode: Oesterreichische Chem.-Ztg. 1898 No. 8 und 9.

Beisp.: Fast alle Harze.

n) Untersuchung der Harzsäuren und Harzalkohole (nach K. Dieterich):

Ausführung: Die Verseifungsprodukte der Harzkörper, wie sie genau nach obigen Verseifungsmethoden (c 1 u. 2) erhalten werden, werden mit Säure zersetzt, ausgewaschen und dann getrocknet. Die so erhaltenen Resinotannole einerseits — bei esterhaltigen Harzen — und Harzsäuren andererseits — bei esterfreien Harzen — werden qualitativ und quantitativ untersucht, d. h. ihre Lösungsverhältnisse, Säure-, Ester-, Verseifungszahlen bestimmt.

Beisp.: Balsame, Benzoë, Colophon, Dammar, Copal etc.

o) Qualitative Reaktionen.

Die wichtigsten qualitativen Reaktionen, wie die vielen gebräuchlichen auf Colophon, die verschiedenen bei den Balsamen, die auf Galbanum im Ammoniacum, die gebräuchlichsten des Arzneibuchs, werden in der zweiten Abtheilung bei den Grenzwerthen und Anforderungen, soweit zweckentsprechend mit aufgeführt.

II. Grenzwerthe und Anforderungen.

Es sei vorausgeschickt, dass die hier angeführten „Grenzwerthe" das repräsentiren, was die zahlreichen Untersuchungen von Williams, Kremel, von Schmidt und Erban, Gehe & Co., Beckurts und Brüche, E. Dieterich, K. Dieterich u. a. m. im Laufe der Jahre ergeben haben. Diese Grenzwerthe — abgerundet angegeben — sollen keine durchaus sicheren Anhaltspunkte für die Reinheit und Güte der Harzprodukte darstellen, sondern nur zeigen, in welchen Grenzen sich nach den verschiedenen Methoden die jetzt gebräuchlichen Konstanten bewegen. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen nach dem heutigen Stand und den jetzigen Erfahrungen den Anforderungen, welche man mit einiger Sicherheit an die betreffenden Harzkörper zu stellen berechtigt ist. Von den zahlreichen Harzkörpern konnten an diesem Platz, schon in Rücksicht auf letzteren, natürlich nur die gebräuchlichsten und wichtigsten Balsame, Harze und Gummiharze Platz finden. Es sei für eingehende specielle Untersuchungen nochmals auf das Buch verwiesen, welches augenblicklich als das einzige Werk über die Analyse der Harze existirt, nämlich auf: „Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze" von Dr. K. Dieterich. (Verlag von Julius Springer-Berlin).

A. Balsame.

Copaïvabalsam.

1. Maracaibo.

S.-Z. d.[1])	(nach a 1α[2])):	75 —100	Löslichkeit:	
E.-Z.	(„ b):	0,5 — 8	Aether:	vollständig löslich
V.-Z. h.	(„ c 1α):	80 —100	Chloroform:	
V.-Z. k.	(„ c 2α):	80 — 90	Petroläther:	
Spec. Gew.:		0,96—0,99	Terpentinöl:	
Methylzahl:	(nach m 3):	0	Schwefelkohlenstoff:	
			Alkohol 90 %:	nur theilw. löslich
			Essigäther:	

[1]) Betreffs dieser Bezeichnungen siehe S. 177.

[2]) Die Buchstaben und Zahlen bedeuten die in Abth. I: Methoden angegebenen Ausführungsbestimmungen, die zwar schon aus den Abkürzungen S.-Z. d., S.-Z. ind. etc. ersichtlich, aber der Bequemlichkeit wegen noch extra hinzugesetzt worden sind.

2. *Para.*

S.-Z. d.	(nach a 1 α):	25	—65
E.-Z.	(„ b):	0,5	— 8
V.-Z. h.	(„ c 1 α):	30	—70
V.-Z. k.	(„ c 2 α):	30	—60
Spec. Gew.:		0,91—	0,99

Löslichkeit:

Aether:	vollständig löslich
Chloroform:	
Benzol:	
Terpentinöl:	
Alkohol 90 %:	nur theilw. löslich
Essigäther:	
Petroläther:	
Schwefelkohlenstoff:	

3. *Ostindicum* (Gurjunbalsam).

S.-Z. d.	(nach a 1 α):	5	—20
E.-Z.	(„ b):	1	—15
V.-Z. h.	(„ c 1 α):	8	—20
V.-Z. k.	(„ c 2 α):	10	—25
Spec. Gew.:		0,955—	0,980

Löslichkeit:

Alkohol 90 %:	vollständig löslich
Chloroform:	
Essigäther:	
Benzol:	
Terpentinöl:	
Aether:	nur theilw. löslich
Petroläther:	
Schwefelkohlenstoff:	

Perubalsam.

S.-Z. d.	(nach a 1 α):	40	— 80
E.-Z.	(„ b):	140	—200
V.-Z. h.	(„ c 1 α):	220	—260
V.-Z. k.	(„ c 2 α):	240	—270
M.-Z.	(„ m 3):	14,4	— 22,6
Cinnamein	(„ k α):	65	— 77 %
Cinnamein	(„ k β):	60	— 61 %
Harzester	(„ k γ):	19	— 28 %
V.-Z. h. vom Cinnamein	(„ c 1 α):	240	
Spec. Gewicht:		1,138—	1,148

Löslichkeit:

Chloroform:	vollständig löslich
Essigäther:	
Alkohol:	90 % fast ganz löslich
Aether:	92—98 % löslich
Benzol:	94—98 % löslich
Petroläther:	66—68 % löslich
Terpentinöl:	85—89 % löslich
Schwefelkohlenstoff:	86—88 % löslich

B. Harze.

Bernstein.

S.-Z. d.	(nach a 1 β):	15—	35
E.-Z.	(„ b):	71—	91
V.-Z. h.	(„ c 1 β):	86—	145
Wassergehalt:			1 %
Aschegehalt:		0,2—	0,3 %

Löslichkeit:	geschmolzen	naturell
Alkohol:	fast unlöslich	fast unlöslich
Aether:	theilw. löslich	„ „
Methylalkohol:	fast unlöslich	„ „
Amylalkohol:	theilw. löslich	„ „
Benzol:	fast ganz löslich	„ „
Petroläther:	fast unlöslich	„ „
Aceton:	„ „	unlöslich
Eisessig:	theilw. löslich	„
Chloroform:	„ „	„
CS_2:	fast ganz löslich	theilw. löslich
Terpentinöl:	„ „ „	„ „

Copal ist die hauptsächlichste Verwechslung des Bernsteins; ersterer ist in Cajeputöl löslich, letzterer unlöslich. Beim Verbrennen schwärzt der Bernstein feuchtes Bleizuckerpapier, Copal nicht. Verfälschungen und Kunstprodukte aus Colophon etc. sind durch die Löslichkeit in Alkohol und die hohen Säurezahlen erkenntlich.

Benzoë.

1. Siam.

S.-Z. d. (nach a 1 β): 120 —170
S.-Z. ind. („ a 2 δ): 140 —170
E.-Z. („ b): 35 — 75
V.-Z. h. („ c 1 β): 170 —210
V.-Z. k. („ c 2 α): 220 —240
Aschegehalt: 0,2— 1,5%
M.-Z. (nach m 3): 28,5—43,5

Soll bis auf geringe Rückstände (höchstens 5% Pflanzentheile) in Alkohol löslich sein.

2. Sumatra.

S.-Z. d. (nach a 1 β): 95—190
S.-Z. ind. („ a 2 δ): 100—130
E.-Z. („ b): 30—175
V.-Z. h. („ c 1 β): 155—270
V.-Z. k. („ c 2 α): 180—230
Wassergehalt: 4— 9%
Aschegehalt: 0,2— 1,5%
M.-Z. (nach m 3): 13—25,5

Die Sumatrabenzoë soll mindestens 70—80% in Alkohol lösliche Antheile haben.

Colophonium.

S.-Z. d. (nach a 1 α): 145—180
S.-Z. ind. („ a 2 α): 145—185
Spec. Gew. 1,045—1,085
Wassergehalt: 0,0—0,5%
Aschegehalt: 0,02—1,2%
Acetyl- (nach m 1): S.-Z.: 155,82—155,84; E.-Z.: 92,12— 95,37; V.-Z.: 251,21—274,94
C.-Z. (nach m 2): 0,34— 0,56
M.-Z. („ m 3): 0

In Essigsäure gelöst, giebt das Colophonium mit Schwefelsäure eine schöne rothe Farbenreaktion.

Löslichkeit:

vollständig löslich: Alkohol, Terpentinöl, äth. Oele, Aceton, Aether, Chloroform, Methylalkohol, Amylalkohol, Essigäther, Benzol, Schwefelkohlenstoff

theilweise löslich: Benzin, Petroleum, Petroläther

Copal (Zanzibar).

S.-Z. d. (nach a 1 α): 35 —95
S.-Z. ind. („ a 2 α): 60 —65
Wassergehalt: 0,5 — 2,5%
Aschegehalt: 0,25— 2,0%
Acetyl- (nach m 1): S.-Z.: 77,71; E.-Z.: 125,58; V.-Z.: 203,29 — vom löslichen Antheil

Acetyl- (nach m 1) { S.-Z.: 210,10—221,14 / E.-Z.: 84,80—111,17 / V.-Z.: 203,94—231,27 } vom unlöslichen Antheil

C.-Z. (nach m 2): 0,61

Löslichkeit:	natürlicher:	geschälter:
Alkohol:	unlöslich	fast löslich
Aether:	theilw. löslich	theilw. löslich
Methylalkohol:	unlöslich	unlöslich
Amylalkohol:	wenig löslich	theilw. löslich
Benzol:	theilw. löslich	fast ganz löslich
Petroläther:	unlöslich	unlöslich
Aceton:	„	fast löslich
Eisessig:	theilw. löslich	theilw. löslich
Chloroform:	„ „	„ „
Schwefelkohlenstoff:	unlöslich	fast löslich
Terpentinöl:	theilw. löslich	„ „
Cajeputöl:	völlig löslich	völlig löslich
80% ige Chloralhydratlösung:	ganz unlöslich	ganz unlöslich

Dammar.

S.-Z. d. (nach a 1 α): 20—35
S.-Z. ind. („ a 2 α): 20—30
Wassergehalt: 0,1— 1%
Aschegehalt: 0,01—0,1%
Acetyl- (nach m. 1) { S.-Z.: 50,52—51,80 / E.-Z.: 81,56—83,06 / V.-Z.: 132,08—134,86

Löslichkeit:

Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Terpentinöl: vollst. löslich
Alkohol, verd., Toluol, Aceton, Anilin, Petroläther, Essigsäure: theilw. löslich

Guajakharz.

S.-Z. d. (nach a 1 α): 20—45
S.-Z. ind. („ a 2 α): 70—92
Aschegehalt: 2—10%
Acetyl- (nach m. 1) { S.-Z.: 13—23 / E.-Z.: 120—150 / V.-Z.: 163—193
M.-Z. (nach m 3): 73—84

Löslichkeit:

Alkohol:	mindestens 80%	löslich
Wasser:	3—5%	
Petroläther:	0,06—10%	
Aether:	22—91%	
Benzol:	20—90%	
Schwefelkohlenstoff:	12—37%	

Chloralhydratlösung, 60 u. 80%-ige: fast völlig löslich

Mastix (levantinisches).

S.-Z. d. (nach a 1 α): 50—70
S.-Z. ind. („ a 2 α): 44—66
Wassergehalt: 0,9—1,5%
Aschegehalt: 0,1—0,2%
M.-Z. (nach m 3): 0—1,9

Löslichkeit:
Alkohol: theilw. löslich
Aether: löslich
Methylalkohol: theilw. löslich
Amylalkohol: löslich
Benzol: löslich
Petroläther: unlöslich
Aceton: theilw. löslich
Eisessig: „ „
Chloroform: theilw. löslich
Schwefelkohlenstoff: wenig löslich
Terpentinöl: theilw. löslich
Chloralhydratlösung, 60 u. 80%-ige: theilw. löslich

Resina Pini.

S.-Z. d. (nach a 1 α): 100—160
E.-Z. („ b): 10—30
V.-Z. h. („ c 1 α): 150—190
Verlust bei 100° C.: 5—12,5%
Aschegehalt: 1%
Acetyl- (nach m 1): S.-Z.: 155,27—158,48; E.-Z.: 64,38—75,48; V.-Z.: 222,86—230,75

Löslichkeit:
Alkohol 90%: vollständig löslich
Chloroform: „ „
Essigäther: „ „
Benzol: „ „
Schwefelkohlenstoff: „ „
Aether: fast vollständig löslich
Terpentinöl: theilw. löslich
Petroläther: „ „

Sandarak.

S.-Z. d. (nach a 1 α): 95—155
S.-Z. ind. („ a 2 α): 130—160
Wassergehalt: 0,04—0,2%
Aschegehalt: 0,1—2 %
Acetyl- (nach m 1): S.-Z.: 166—170; E.-Z.: 74—82; V.-Z.: 239—252
C.-Z. (nach m 2): 0,43—0,74

Löslichkeit:
Absoluter Alkohol: vollst. löslich
Aether: „ „
Amylalkohol: „ „
Methylalkohol: theilw. löslich
Aceton: völlig löslich
Chloroform: theilw. löslich
äther. Oele: „ „
Benzol: fast unlöslich
Eisessig: theilw. löslich
Schwefelkohlenstoff: fast unlöslich
Chloralhydratlösung, 60%-ig: so gut wie unlöslich

Styrax.

S.-Z. d. (nach a 1 β): 35—180
S.-Z. d. („ a 1 α): 35— 75
E.-Z. („ b): 70—185
V.-Z. h. („ c 1 β): 130—250
V.-Z. k. („ c 2 α): 100—190
Wassergehalt: 5— 40%
Aschegehalt: 0,0—1,5%
M.-Z. (nach m 3): 3,6—4,5

Löslichkeit:
Alkohol: fast vollständig löslich
Essigäther: theilw. löslich
Chloroform: „ „
Aether: „ „
Benzol: „ „
Terpentinöl: „ „
Schwefelkohlenstoff: theilw. löslich
Petroläther: theilw. löslich.

Terpentin.

1. *Gewöhnlicher Terpentin.*

S.-Z. d. (nach a 1 α): 110—145
E.-Z. („ b): 2—60
V.-Z. h. („ c 1 α): 108—180
Acetyl- (nach m 1): S.-Z.: 123—126; E.-Z.: 62—96; V.-Z.: 187—217
C.-Z. (nach m 2): 0,28—0,57

Dieses Terpentin erhärtet mit Kalkhydrat.

Löslichkeit:
Alkohol 90%: vollst. löslich
Aether: „ „
Chloroform: „ „
Essigäther: „ „
Benzol: „ „
Terpentinöl: „ „
Schwefelkohlenstoff: fast vollst. löslich
Petroläther: theilw. löslich.

2. *Lärchen-Terpentin.*

S.-Z. d. (nach a 1 α): 65—100
E.-Z. („ b): 0—55
V.-Z. h. („ c 1 α): 85—130
Acetyl- (nach m 1): S.-Z.: 70—72; E.-Z.: 109—119; V.-Z.: 179—191

Dieses Terpentin erhärtet mit Kalkhydrat nicht.

Löslichkeit:
Alkohol: löslich
Aether: „
Methylalkohol: „
Amylalkohol: „
Benzol: „
Petroläther: fast ganz löslich
Aceton: löslich
Eisessig: „
Chloroform: „
Essigäther: „
Schwefelkohlenstoff: fast ganz lösl.
Terpentinöl: völlig löslich

C. Gummiharze.

Ammoniacum.

S.-Z. d. (nach a 1 β): 55—135
S.-Z. f. („ a 3): 100—200
S.-Z. ind. („ a 2 γ): 80—105
E.-Z. („ b): 60—100
V.-Z. h. („ c 1 β): 145—235
G.-V.-Z. („ c 2 β): 99—155
H.-Z. 145—162
Verlust bei 100° C.: 2,0—15%
Aschegehalt: 1—10%
M.-Z. (nach m 3): 8,6—11

Löslichkeit:

In allen indifferenten Lösungsmitteln nur theilweise löslich. Alkohol nimmt bis 90%, Wasser bis 20% auf. Soll frei sein von Galbanum nach folgender Probe:

5 g des möglichst fein zerriebenen Ammoniakgummi kocht man in einem Schälchen mit 15 g starker Salzsäure (1,19 spec. Gew.) eine Viertelstunde lang und filtrirt dann durch ein doppeltes — vorher genässtes — Filter. Das blanke Filtrat übersättigt man vorsichtig mit Ammoniak. Bei Anwesenheit von Galbanum zeigt dieses so behandelte Filtrat im auffallenden Licht die charakteristische blaue Fluorescenz des Umbelliferons.

Galbanum.

S.-Z. d.	(nach a 1 β):	5—70
S.-Z. f.	(„ a 3):	72—115
S.-Z. ind.	(„ a 2 γ):	20—70
E.-Z.	(„ b):	50—180
V.-Z. h.	(„ c 1 β):	75—245
G.-V.-Z.	(„ c 2 β):	107—123
H.-Z.		115—136
Verlust bei 100° C.		1—31%
Aschegehalt:		1—30%
M.-Z.	(nach m 3):	3,7

Löslichkeit:

Wie bei Ammoniacum. Soll nicht über 10% Asche haben.

Myrrha.

S.-Z. d.	(nach a 1 β):	60—70
S.-Z. d.	(„ a 1 γ):	20—30
E.-Z.	(„ 6):	95—145
V.-Z. h.	(„ c 1 β):	159—216
V.-Z. h.	(„ c 1 γ):	220—230
Aschegehalt:		1—10%
M.-Z.	(nach m 3):	3,6—4,5

Löslichkeit:

In allen indifferenten Lösungsmitteln nur theilweise löslich. An Wasser soll sie im höchsten Fall 50%, an Alkohol im niedrigsten Fall 50% abgeben. Soll nicht über 8% Asche haben.

Olibanum.

S.-Z. d.	(nach a 1 β):	45—60
S.-Z. ind.	(„ a 2 β):	30—50
E.-Z.	(„ b):	6—60
V.-Z. h.	(„ c 1 β):	65—120
V.-Z. h.	(„ c 1 γ):	110—120
C.-Z.	(„ m 2):	0,36
M.-Z.	(„ m 3):	5,3—6,4

Löslichkeit:

Der Weihrauch ist ebenso wie die anderen Gummiharze in den bekannteren Lösungsmitteln nur theilweise löslich.

Stinkasant.

S.-Z. d.	(nach a 1 β):	10—85
S.-Z. ind.	(„ a 2 β):	68—76
E.-Z.	(„ b):	80—120
V.-Z. h.	(„ c 1 β):	120—185
V.-Z. h.	(„ c 1 γ):	120—185
Aschegehalt:		1,5—10%
M.-Z.	(nach m 3):	6,9—18
C.-Z.	(„ m 2):	0,20

Löslichkeit:

Wie bei Olibanum. Soll nicht über 10% Asche haben.

Drogen und galenische Präparate.

Von

Dr. **Karl Dieterich**-Helfenberg,

Direktor der chemischen Fabrik Helfenberg Akt.-Ges. vorm. E. Dieterich.

Wie bekannt, bezeichnet man als „eigentliche Drogen[1])“ alle diejenigen Rohprodukte, welche getrocknete Pflanzentheile oder Pflanzenextrakte darstellen und als Ausgangsmaterial verschiedener wichtiger, jetzt in der Technik und in der Grossindustrie hergestellter pharmaceutisch-medicinischer Zubereitungen und Präparate dienen. Dass die Drogen nurmehr als sekundäre, ja tertiäre und quartäre Produkte in die Hände der Fabrikanten kommen, liegt in den bei der Gewinnung stets stattfindenden, zum Theil unbeabsichtigten, zum Theil beabsichtigten chemischen Vorgängen[2]). Die weitere Folge hiervon ist, dass die Drogen stets — schon in Rücksicht auf die verschiedene Bodenbeschaffenheit — wechselnd zusammengesetzt, und somit Untersuchungsmethoden für ihre Zusammensetzung und Werthbestimmung nothwendig geworden sind. Ebenso wie bei den Harzen, so sind auch hier die durch die Untersuchungsmethoden resultirenden Werthe nur durch Grenzzahlen nach oben und unten auszudrücken. Wenn auch die Pharmakochemie grosse Fortschritte zu verzeichnen hat, so sind wir doch bei vielen Drogen noch nicht einmal so weit, ihre Bestandtheile — wirksame und unwirksame — zu kennen, geschweige ihre wirksamen Principien quantitativ bestimmen zu können. Selbst dort, wo wir, wie bei den alkaloidhaltigen Drogen, die Alkaloide kennen und quantitativ bestimmen können, muss bedacht und in Erwägung gezogen werden, dass ein gewisser Gehalt z. B. an Alkaloid noch keine alleinige Gewährleistung für die gute Beschaffenheit und Reinheit der Droge ist. Ebenso ist es bei den galenischen Prä-

[1]) Die Schreibweise „Droge“, nicht „Drogue“ ist die einzig richtige; vergl. Note 2.

[2]) Vergl. hierzu K. Dieterich, „Ueber die chemischen Vorgänge bei der Gewinnung der Drogen“, Helfenberger Annalen 1896 S. 9—20.

paraten, speciell den Extrakten und Tinkturen. Ausgeschlossen wurden an dieser Stelle die Drogen im „weiteren Sinn“ (nicht pflanzlichen Ursprungs) und die Drogen und Präparate, welche im Deutschen Arzneibuch eine ausführliche quantitative Prüfung erfahren, so dass auch die Beurtheilung derselben vom pharmaceutisch-technischen Standpunkt als mit ersterem übereinstimmend bezeichnet werden kann. Weiterhin wurden von Drogen im weiteren Sinn (richtiger als Rohstoffe zu bezeichnen) die Fette, Oele, Wachse, Paraffine, Ceresine ausgeschlossen, da dieselben in diesem Werk an anderer Stelle ausführlich behandelt sind.

Von den zahlreichen Drogen, welche heute technisch im Grossbetrieb verarbeitet werden konnten natürlich in Rücksicht auf den Platz nur die wichtigsten aufgenommen werden. Die bisher erhaltenen Grenzwerthe und Anforderungen entsprechen den Erfahrungen, welche in zahlreichen Werken der pharmaceutischen Chemie und Pharmakochemie niedergelegt sind[1]).

I. Drogen.

Catechu (Gambir)

(nach K. Dieterich).

a) Identitätsreaktion. Versetzt man 3 g Gambir mit 25 ccm wässeriger Normalkalilauge, 100 ccm Wasser und 50 ccm Benzin vom spec. Gew. 0,700 bei 15° C. und schüttelt einige Male im Scheidetrichter um, so zeigt nach Trennung beider Schichten das Benzin im auffallenden Lichte eine mit der Einwirkungsdauer der Lauge zunehmende intensiv grüne Fluorescenz (Gambir-Fluorescin).

Versetzt man die verdünnte weingeistige Lösung mit Eisenchloridlösung, so tritt eine intensiv grüne länger bleibende Färbung ein.

b) Pflanzenrückstände. Kocht man 20 Theile Gambir mit 200 Theilen Weingeist aus, so darf der bei 100° C. getrocknete Rückstand nicht mehr als 3 Theile = 15 % betragen.

c) Aschebestimmung. 1 g Gambir verascht man vorsichtig und glüht so lange, bis nach dem Erkalten im Exsikkator konstantes Gewicht eingetreten ist. Die Asche darf 5 % nicht überschreiten.

Grenzwerthe: Pflanzliche Rückstände: höchstens 15 %
Asche: „ 5 %

Anforderungen: Soll obige sub a) angegebene Reaktion zeigen und obigen Grenzwerthen entsprechen.

---

[1]) Eugen Dieterich, I. Decennium d. Helfenberger Annalen (Jul. Springer).
Karl Dieterich, Helfenberger Annalen 1896 u. 97, Abth. II: Methoden Jul. Springer).
E. Schmidt, pharmac. Chemie, III. Aufl. (Fr. Vieweg & Sohn).
H. Beckurts, analytische Chemie f. Apoth. (Ferd. Enke).

Catechu (Pegu)

(nach K. Dieterich).

a) Identitätsreaktion. Versetzt man Pegu-Catechu in verdünnter weingeistiger Lösung mit Eisenchloridlösung, so tritt eine rasch in braun übergehende Grünfärbung und ein mit Alkalien blauviolett werdender Niederschlag auf.

Die Fluorescenzreaktion des Gambir zeigt Pegu-Catechu nicht.

b) Pflanzenrückstände. Die Pflanzenrückstände nach dem oben unter Gambir angegebenen Verfahren bestimmt, dürfen 15% nicht übersteigen.

c) Aschebestimmung. Wie oben unter Gambir angegeben, ausgeführt, gebe Pegu-Catechu nicht mehr als 4% Asche.

Grenzwerthe: Pflanzliche Rückstände: höchstens 15%
Asche: „ 4%

Anforderungen: Soll die Gambirreaktion nicht geben, im Uebrigen obigen Grenzwerthen entsprechen.

Nuces Colae — Kolanüsse

(nach K. Dieterich).

a) Gesammtalkaloid. 10 g der fein geraspelten Droge, die man mit etwas Wasser gleichmässig befeuchtet hat, mischt man mit 10 g ungelöschtem Kalk (gekörnt) und bringt die Mischung in eine Patrone. Dieselbe wird im Soxhlet'schen Apparat $^3/_4$ Stunde ausgezogen — jedenfalls nur so lange, als noch das Chloroform klar abläuft, — dann mit Chloroform nachgespült und die Chloroformlösung nicht gänzlich, sondern nur annähernd zur Trockne gebracht. Diesen Rückstand nimmt man unter sehr gelindem Erwärmen mit 20 ccm Normalsalzsäure auf und filtrirt die Lösung unter sorgfältigem Nachwaschen des Filters und des Schälchens, in dem die Lösung vorgenommen wurde, in einen Scheidetrichter von 100 ccm Inhalt. Den Inhalt des Scheidetrichters macht man stark ammoniakalisch, lässt eine Viertelstunde unter öfterem Umschütteln stehen und schüttelt dreimal mit je 20 ccm Chloroform aus. Die Chloroformlösung verdunstet man am besten im Erlenmeyer oder in einer Krystallisirschale (letztere ist dann zur Vermeidung des Ueberkriechens in eine Schale mit heissem Wasser, nicht auf den direkten Dampf zu setzen) und trocknet das Koffeïn, das jetzt völlig weiss ist, bis zum konstanten Gewicht. Durch Multiplikation mit 10 erhält man die Procente an Gesammtalkaloid.

b) Freies und gebundenes Alkaloid und Fett. 10 g der fein geraspelten „trocknen" Droge mischt man, ohne vorherige Anfeuchtung, mit 10 g grobem Sandpulver (vorher gereinigt) und extrahirt im Soxhletapparat 2 Stunden. Diese Chloroformlösung verdunstet man, trocknet bis zum konstanten Gewicht und notirt dann das Gesammtgewicht von

Fett und freiem Koffeïn. Die erhaltene Mischung von Fett und freiem Koffeïn kocht man mit heissem Wasser aus, filtrirt die Lösung und wäscht das Filter sorgfältig nach. Die wässrige Lösung verdampft man, nimmt das Rohkoffeïn, wie oben bei der Gesammtalkaloidbestimmung, zur Reinigung mit 20 ccm Normalsalzsäure auf, filtrirt die Lösung, verseift mit Ammoniak und schüttelt nach $^1/_4$stündigem Stehen dreimal mit Chloroform aus. Man verdampft dann die Lösung und trocknet den Rückstand bis zum konstanten Gewicht. Durch Multiplikation mit 10 erhält man die Procente an freiem Koffeïn. Subtrahirt man die gefundene Menge des freien Koffeïns von obiger Gesammtmenge von Koffeïn und Fett, so erhält man die Menge des vorhandenen Fettes.

Zieht man die Menge des freien Koffeïns von der des Gesammtalkaloides ab, so erhält man das gebundene Koffeïn.

c) Wassergehalt. 5 g der fein geraspelten Droge trocknet man im Platinschälchen bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht aus.

d) Aschebestimmung. Die obigen zur Wasserbestimmung verwendeten 5 g der Droge verascht man, glüht so lange, bis nach dem Erkalten im Exsikkator gleichbleibendes Gewicht eingetreten ist.

e) Identität. 20 g des fraglichen Pulvers mischt man mit 10 g Magnesia usta, befeuchtet mit Spiritus dilutus und zieht das Ganze mit 100 g Spiritus dilutus durch Digestion bei geringer Wärme aus, am besten durch Stehenlassen im warmen Zimmer innerhalb 12 Stunden; man presst dann ab, filtrirt und bringt das Filtrat in ein weisses Glas, dessen Breite mindestens 10 cm beträgt In dieser dicken Schicht zeigt die Flüssigkeit eine blaugrüne, an Curcumatinktur erinnernde Fluorescenz. Diese Reaktion giebt nur ungeröstetes Kolapulver.

Grenzwerthe:		
	Gesammtalkaloid:	1,0—2,0 %
	Freies Alkaloid:	0,106—0,778 %
	Gebundenes Alkaloid:	0,788—1,282 %
	Fett:	0,324—1,298 %
	Wassergehalt:	9,49—13,57 %
	Asche:	2,79—5,46 %

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerthen entsprechen und möglichst viel Gesammtalkaloid — nicht unter 1 % — haben; auf dieses soll sich mehr gebundenes, wie freies vertheilen.

Hierzu ist zu bemerken, dass nach Gadamer das Koffeïn in nur sehr lockerer Bindung vorhanden ist und freies und gebundenes Koffeïn erst wahrscheinlich beim Trockenprocess entsteht; die bedeutend kürzere Keller'sche Methode oder die nach Siedler[1]) mit ammoniakalischem Chloroform geben alle kein so reines Koffeïn, genügen aber für eine Rohanalyse.

[1]) Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft 1898 p. 18.

Opium

(nach E. Dieterich).

a) Wassergehalt. Man trocknet 2 g Opium im Trockenschrank bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht.

b) Aschebestimmung. Man verascht das getrocknete Opium und glüht bis zum konstanten Gewicht.

c) Morphinbestimmung. 6 g feines Opiumpulver reibt man mit 6 g Wasser an, verdünnt, spült die Mischung mit Wasser in ein gewogenes Kölbchen und bringt den Inhalt durch weiteren Wasserzusatz auf 54 g Gesammtgewicht.

Man lässt unter öfterem Schütteln nur 1/4 Stunde lang stehen und filtrirt dann durch ein Faltenfilter von 10 cm Durchmesser.

42 g des Filtrates versetzt man mit 2 g einer Mischung aus 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser, mischt gut durch Schwenken (nicht Schütteln) und filtrirt sofort durch ein bereitgehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser.

36 g dieses Filtrates mischt man in einem genau gewogenen Kölbchen durch Schwenken mit 10 g Essigäther, fügt 4 g der obigen verdünnten Ammoniakflüssigkeit hinzu, verkorkt das Kölbchen und schüttelt 10 Minuten lang recht kräftig.

Um die durch das Schütteln gebildete Emulsion zu trennen, fügt man dann sofort 10 g Essigäther hinzu, giesst die Essigätherschicht vorsichtig und so weit wie möglich ab, fügt nochmals 10 g Essigäther hinzu und wiederholt das Abgiessen. Man bringt nun den Inhalt des Kölbchens mit der geringen überstehenden Essigätherschicht und ohne Rücksicht auf die im Kölbchen verbleibenden Krystalle auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser und spült Kölbchen und Filter zweimal mit 5 g essigäthergesättigtem Wasser nach.

Nachdem man das Kölbchen gut hat austropfen lassen und das Filter ebenfalls vollständig abgelaufen ist, trocknet man beide bei 100° C., bringt den Filterinhalt mittelst Pinsels in das Kölbchen und setzt das Trocknen bis zum gleichbleibenden Gewicht fort.

d) Prüfung nach dem Arzneibuch

Grenzwerthe:	Wassergehalt:	7,35—24,13 %
	Asche:	3,55—5,49 %
	wässeriges Extrakt:	45—45,25 %
	Morphin:	9,98—15,82 %

Anforderungen: Soll nicht unter 10 % Morphin haben, sonst dem Arzneibuch entsprechen.

Ueber seltene Opiumsorten und ihre analytische Untersuchung (über 100 Sorten) vergl. die ausführliche Arbeit von E. Dieterich, I. Decennium der Helfenberger Annalen S. 191 u. ff.

Ueber die Morphinbestimmungsmethode von Loof vergl. Apoth. Ztg. 1896, No. 22.

Secale cornutum — Mutterkorn.

a) Extraktbestimmung. 10 g der fein zerstossenen Droge überschüttet man mit 100 ccm Wasser, lässt 24 Stunden verschlossen stehen und filtrirt. 20 ccm des klaren Filtrats dampft man in einem tarirten Porzellanschälchen zur Trockne ein und trocknet bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht. Das erhaltene Gewicht des trockenen Extrakts mit 50 multiplicirt, giebt den Gehalt der Droge an trockenem, mit Wasser bereiteten Extrakt in Procenten an.

b) Alkaloidbestimmung (nach C. C. Keller). 25 g trockenes Mutterkornpulver bringt man in ein unten mit Watte verschlossenes Extraktionsrohr, bedeckt es mit einem Wattebäuschchen und extrahirt mit Petroläther. Wenn der Petroläther nichts mehr aufnimmt, trocknet man das Drogenpulver bei gelinder Wärme völlig aus, bringt es in ein tarirtes, trockenes Medicinglas von 250 ccm Inhalt, übergiesst es mit 100 g Aether und nach 10 Minuten mit einer Magnesiamilch, welche man durch Anschütteln von 1,0 g gebrannter Magnesia mit 20 ccm Wasser im Reagensglas bereitet hat. Das Ganze schüttelt man anhaltend und kräftig, bis sich das Mutterkorn zusammenballt und die Lösung klar wird. Das Umschütteln wird während einer halben Stunde öfters wiederholt, worauf man 80 g = 20 g Droge der ätherischen Lösung abgiesst. In einem Scheidetrichter schüttelt man diese Lösung dreimal mit 25, 15 und 10 ccm $^1/_2$%iger Salzsäure aus. Sollte das dreimalige Ausschütteln noch nicht genügt haben, so schüttelt man noch ein oder zwei Mal mit 10 ccm $^1/_2$%iger Salzsäure aus. Die saure Lösung wird mit dem gleichen Volumen Aether und überschüssigem Ammoniak geschüttelt und dieses Ausschütteln noch 2 Mal mit weniger Aether wiederholt. Den Aether destillirt man aus einem gewogenen Kolben ab, nimmt den Rückstand noch 2 Mal mit wenig Aether auf, lässt denselben wegkochen, trocknet bis zum konstanten Gewicht und wägt.

Grenzwerthe: Extrakt: 12,50—17,84 %.
Alkaloid: 0,1—0,34 %.

Anforderungen: Soll nicht ranzig riechen und möglichst hohen Extraktgehalt und Alkaloidgehalt haben.

Semen sinapis — Senfsamen
(nach E. Dieterich).

a) Senfölbestimmung. 5 g Senfsamen zerquetscht man sorgfältig in einem Mörser, spült mit 100 ccm Wasser in einen etwa 200 ccm fassenden Rundkolben, verschliesst den Kolben gut und stellt 2 Stunden bei 20—25° C. zurück. Man setzt dann 10 g Spiritus hinzu, verbindet

mit einem Liebig'schen Kühler, legt einen etwa 200 ccm fassenden Kolben mit 30 ccm Ammoniakflüssigkeit vor und destillirt, indem man das Kühlerrohr eintauchen lässt, 50—60 ccm über. Gleichzeitig verschliesst man den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Stopfen und führt ein zweites Rohr in ein zweites Kölbchen mit Ammoniakflüssigkeit. Auf diese Weise sind jegliche Verluste ausgeschlossen.

Den Kühler spült man mit etwas Wasser nach und versetzt das Destillat mit überschüssiger Silbernitratlösung. Das Zusammenballen des Schwefelsilbers beschleunigt man durch Umschwenken und Erwärmen im Wasserbade. Nachdem sich der Niederschlag gut abgesetzt hat, sammelt man ihn auf einem Filter, wäscht ihn gut aus und trocknet ihn. Man verascht nun das Schwefelsilber mit dem Filter zusammen in einem Porzellantiegel und wiegt das reducirte Silber. Letzteres giebt mit 0,4938 multiplicirt die Menge Senföl, welche die angewandten 5 g Senf geliefert hatten.

Auch kann man das Senföl direkt in Silberlösung leiten und dann das überschüssige Silber mit Rhodanammonium zurücktitriren (nach Gadamer[1]).

Grenzwerthe (nach E. Dieterich):

	Proc. äth. Senföl	Proc. Wasser	Proc. fettes Oel
Indischer Senf:	0,63—1,08	5,56—7,60	26,83—29,40
Russischer Senf:	0,54—0,92	—	—
Sarepta Senf:	0,61	8,00	26,00
Holländ. Senf:	1,07	—	—
Elsässer Senf:	0,60	—	—
Italienischer Senf:	0,73—0,80	—	—
Levantiner Senf:	1,14	—	—

Vom indischen Senf sind 0,6% ätherisches Senföl die unterste zulässige Grenze.

Vegetabilien.

A. Blätter.

Die allgemeine Methode, nach welcher man die Blätter untersucht, ist die, dass man das durch Wasser lösliche Extrakt feststellt. Man verfährt folgendermaassen:

I. Extraktgehalt. 10 g fein zerschnittene Blätter übergiesst man in einem gewogenen Becherglase mit 100 g siedendem Wasser und lässt 24 Stunden in Berührung. Nachdem man das verdampfte Wasser ergänzt hat, filtrirt man. 20 ccm Filtrat = 2 g Droge dampft man zur Trockne ein und trocknet so lange bei 100° C., bis konstantes Gewicht eingetreten ist; man berechnet dann auf Procente.

[1]) Vergl. Archiv d. Pharm. 1899, p. 100 und 1899, p. 185.

II. Prüfung nach dem Arzneibuch. Bei denjenigen Blättern, welche officinell sind, führt man auch diese Prüfung aus.

Etwas anders in der Ausführung gestaltet sich die Untersuchung von Folia Belladonnae, Cocae, Digitalis, Sennae und Folia Trifolii.

Folia Belladonnae — Tollkirschen.

Atropinbestimmung (nach C. C. Keller).

25 g gepulverte Belladonnablätter bringt man in ein verschliessbares Glas von 150 ccm Inhalt, übergiesst mit 100 g Aether und 25 g Chloroform, fügt nach 15 Minuten 10 g Ammoniakflüssigkeit hinzu und schüttelt mehrmals kräftig durch. Nach einer halben Stunde fügt man 50 g Wasser hinzu und bewirkt die Abscheidung der Droge durch anhaltendes kräftiges Schütteln. Darauf giesst man 100 g des klaren Aether-Chloroformauszuges (= 20 g Belladonnablätter) ab und schüttelt in einem Scheidetrichter zuerst mit 50, dann noch einmal mit 25 ccm verdünnter Salzsäure ($^1/_2$%ig) aus. Die saure wässrige Lösung wird wieder in einen Scheidetrichter gebracht, mit Ammoniak alkalisch gemacht und zweimal mit je 40 ccm einer Mischung von 3 Theilen Chloroform und 2 Theilen Aether ausgeschüttelt. Die Chloroform-Aetherlösung wird in einem Erlenmeyerkolben von Aether und Chloroform befreit, der Rückstand in Weingeist gelöst, die Lösung mit 75 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure versetzt und mit Cochenilletinktur und $^1/_{100}$ N.-Kalilauge zurücktitrirt. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure = 0,0280 Atropin.

Grenzwerthe: Trocknes, wässeriges Extrakt: 23,90—32,90 %.
Atropin: bis 0,4 %.

Folia Digitalis — Fingerhutblätter.

Digitoxinbestimmung (nach C. C. Keller).

Man erschöpft die Digitalisblätter vollkommen mit Weingeist von 70 % im Extraktionsapparat oder durch Perkolation; die völlig eingetretene Erschöpfung wird dadurch konstatirt, dass man 3—4 ccm des Perkolates verdunstet, den Rückstand mit ca. 3 ccm Wasser und zwei Tropfen verdünnter Salzsäure aufnimmt und das Filtrat mit Tanninlösung versetzt; es darf keine nennenswerthe Trübung eintreten.

Das ganze Perkolat wird nunmehr in einer Porzellanschale im Wasserbade unter fleissigem Rühren auf ca. 25 g eingedampft, um den Alkohol zu entfernen. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, in ein Glas von 250 g Inhalt gespült und das Gesammtgewicht auf 222 g gebracht; zu dieser trüben Extraktlösung setzt man 25 g Bleiessig, worauf ein reichlicher Niederschlag entsteht. Man bewirkt durch sanftes Umschwenken gleichmässige Mischung, vermeide aber heftiges Schütteln, da sonst starke Schaumbildung eintritt, welche die nachfol-

gende Filtration bedeutend erschwert. Der sehr voluminöse Niederschlag wiegt ausgewaschen und getrocknet doch nur ca. 7 g, so dass 12 g der Flüssigkeit 1 g Digitalis entsprechen. Man giebt die dickliche Mischung auf ein Filter von ca. 18 cm Durchmesser und lässt 132 g abfliessen; zu dem klaren, blassgelb gefärbten Filtrate giebt man eine Lösung von 5 g Natriumsulfat in 7 g Wasser, um das überschüssige Blei auszufällen. Nimmt man die Fällung in einem Erlenmeyerkolben vor, den man nach einiger Zeit in schiefe Lage bringt, so setzt sich das Bleisulfat im Winkel der Kolbenwandungen ab, so dass man nach Verlauf von 4—5 Stunden 130 g der Flüssigkeit (entsprechend 10 g Digitalis) vollkommen klar abgiessen und das missliche Abfiltriren und Auswaschen des Niederschlages umgehen kann. Die Flüssigkeit bringt man in Scheidetrichter und setzt 2 ccm Ammoniak (10 %) hinzu, worauf eine etwas dunklere Färbung eintritt, doch muss die Lösung absolut klar bleiben, der Bleigehalt demnach bis auf minimale Spuren entfernt sein, da sich sonst beim Ausschütteln Emulsionsbildung einstellen würde. Man schüttelt nunmehr 4—5mal mit je 30 ccm Chloroform aus. Die vereinigten, wenig trüben Ausschüttelungen giesst man durch ein doppeltes, mit Chloroform getränktes Faltenfilter von 8—9 cm Durchmesser, wodurch die Flüssigkeit krystallklar erhalten wird. Das Chloroform wird im Wasserbade aus einem tarirten Erlenmeyerkölbchen abdestillirt, wobei das Digitoxin als gelber Firniss zurückbleibt. Schüttelt man es nicht aus alkalischer, sondern aus saurer Lösung aus, so erhält man das Digitoxin in viel weniger reinem Zustande.

Das Roh-Digitoxin enthält geringe Mengen von Fett und namentlich die Riechstoffe der Digitalis und bedarf daher einer Reinigung. Man löst den Rückstand in 3 g Chloroform und setzt 7 g Aether und 50 g Petroläther hinzu, worauf das Digitoxin in weissen Flocken ausfällt, die sich rasch absetzen, während die Flüssigkeit durch kräftiges Schütteln vollkommen klar wird. Um den Niederschlag zur Wägung zu bringen, kann auf verschiedene Weise vorgegangen werden.

Man sammelt den Niederschlag auf einem kleinen Faltenfilter und spült Kölbchen und Filter mit etwas Petroläther nach, wobei man das Trichterchen mit einem Uhrglase bedeckt hält. Nachdem der Petroläther abgeflossen, setzt man den Trichter wieder auf das Kölbchen, an dessen Wandungen ein Theil des Digitoxins haften geblieben ist, und bringt den noch feuchten Filterinhalt wieder in Lösung, indem man ihn mit heissem absoluten Alkohol übergiesst. Die alkoholische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit ca. 5 ccm Aether übergossen, den man im Wasserbade wegkochen lässt, wobei der Firniss theilweise in krystallinische Form übergeht. Der Rückstand wird im Wasserbade getrocknet und gewogen.

Ein anderer Modus ist folgender: Man bringt das Kölbchen mit dem ausgefällten Digitoxin in schiefe Stellung und lässt es einige Stunden ruhig stehen, bis sich die Flöckchen gut abgesetzt haben, worauf der Petroläther, soweit es ohne Verlust irgend möglich ist, abgegossen wird. Der im Kölbchen verbleibende Rest wird gewogen und hierauf bei gelinder Wärme verdunstet; am besten indem man vermittelst eines kleinen Handgebläses einen warmen Luftstrom in das Kölbchen führt. Man hüte sich davor, das Kölbchen auf ein heisses Wasserbad zu stellen, weil sonst der Inhalt mit explosiver Heftigkeit herausgeschleudert würde. Das Digitoxin hinterbleibt als weisses Pulver und kann nun gewogen werden, wobei jedoch eine Korrektur anzubringen ist. Angenommen, das Roh-Digitoxin wog 0,062 g, das gereinigte 0,048 g, der abgegossene Petroläther 50 g, der zum Verdunsten gebrachte Rest 10 g, so enthielt letzterer noch 0,0028 g verunreinigende Stoffe. Das gereinigte Digitoxin berechnet sich daher zu 0,048 — 0,0028 = 0,0452 g oder 0,452 %.

Grenzwerthe: Digitoxingehalt: 0,26—0,62 %.
Trockenes, wässeriges Extrakt bis 40 %.

Folia Cocae — Cocablätter.

Cocaïnbestimmung (nach C. C. Keller).

12 g gepulverte Cocablätter übergiesst man in einem verschliessbaren 150 g-Glas mit 120 g Aether, fügt nach 15 Minuten 10 ccm Ammoniak hinzu und schüttelt öfters kräftig um. Nach einer halben Stunde giebt man 20 ccm Wasser hinzu und bewirkt die Abscheidung der Droge durch anhaltendes, kräftiges Schütteln. Darauf giesst man 100 g der dunkelgrünen ätherischen Lösung (= 10 g Blätter) ab und lässt sie kurze Zeit stehen; hierbei scheidet sich eine geringe Menge des feinsten Drogenpulvers mit Wassertröpfchen am Boden des Glases ab; die klare Lösung bringt man nun in einen Scheidetrichter und schüttelt sie zuerst mit 50, dann noch einmal mit 25 ccm verdünnter ½%iger Salzsäure aus. Die saure wässrige Lösung wird im Scheidetrichter mit Ammoniak alkalisch gemacht und 2mal mit je 40 ccm Aether ausgeschüttelt. Die klare, ätherische Lösung wird in einem tarirten Kölbchen abdestillirt und der Rückstand im Wasserbade getrocknet und gewogen.

Grenzwerthe: ca. 1 % Cocaïn.

B. Blüthen.

Im Allgemeinen bestimmt man bei den Blüthen das alkoholische Extrakt nach folgender Methode:

I. Alkoholisches Extrakt. 10 g der zerriebenen Blüthen übergiesst man in einem gewogenen Becherglase mit 100 ccm eines Gemisches

aus 1 Theil Alkohol und 2 Theilen Wasser und stellt das Gesammtgewicht fest. Man lässt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen, ergänzt den etwa verdunsteten Alkohol, lässt absitzen und filtrirt durch ein trockenes Filter. 20 ccm des Filtrats = 2 g Droge dampft man in einem gewogenen Schälchen ein und trocknet bei 100° bis zum konstanten Gewicht.

II. Prüfung nach dem Arzneibuch für die officinellen Blüthen.

C. Früchte.

Fructus Foeniculi — Fenchel.

I. Aetherisches Oel (nach K. Dieterich). 10 g der fein zerstossenen Früchte destillirt man so lange mit Wasserdämpfen, bis das aus dem Destillationsrohr kommende Wasser keinen Geruch mehr zeigt (ca. 500 ccm). Das Destillat übersättigt man mit Kochsalz und lässt 24 Stunden stehen. Das so ausgeschiedene Oel wird mit 50 ccm Aether durch Ausschütteln im Scheidetrichter gelöst und der Aether vor der Verdunstung über ein wenig scharf getrocknetes Kochsalz filtrirt. Man spült mit 20 ccm Aether nach und überlässt der Selbstverdunstung, indem man das Becherglas mit einem mit kleinen Löchern versehenen Filterpapier überbindet. Nachdem der Aether völlig verdunstet ist, trocknet man noch 12 Stunden im Exsikkator und wägt.

Grenzwerthe: ätherisches Oel: 3,0—4,0%.

Anforderungen: Soll dem Arzneibuch entsprechen und möglichst viel ätherisches Oel, nicht unter 3% haben.

D. Kräuter.

Die allgemeine Vorschrift zur Untersuchung der Kräuter ist die, dass man entweder das alkoholische Extrakt, wie unter „Blüthen" beschrieben, oder das wässerige Extrakt, wie unter „Blätter" beschrieben, bestimmt.

Im Einzelfall verfährt man bei allen Kräutern, soweit sie zur Extraktbereitung benutzt werden sollen, unter möglichster Anlehnung an die entsprechenden Extraktvorschriften.

Die Grenzwerthe der Kräuter (nach E. Dieterich):

Herba Absinthii:	Trocknes, alkoholisches Extrakt:	20—25 %
Herba Hyoscyami:	Feuchtigkeit:	9,4—14,00%
	Trocknes, wässeriges Extrakt:	24—31 %
	Alkaloid:	0,105—0,188%
Herba Cardui benedicti:	Trockn. wässeriges Extrakt:	18—21,5 %.

E. Rinden.

Cortex Chinae — Chinarinde.

a) Wässeriges Extrakt. 10 g fein gepulverte Rinde übergiesst man in einem Becherglase mit 100 g kaltem Wasser und lässt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen. Man lässt absitzen, filtrirt und dampft 20 g Filtrat = 2 g Rinde ein und trocknet bis zum konstanten Gewicht.

b) Alkoholisches Extrakt. Man verfährt wie sub a), nur dass man verdünnten Alkohol nimmt.

c) Alkaloidbestimmung. Nach dem Arzneibuch.

Man schüttelt 20 g feines Chinarindenpulver wiederholt kräftig mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit, 20 ccm Weingeist, 170 ccm Aether und giesst nach einem Tage 100 ccm klar ab. Nach Zusatz von 3 ccm N.-Salzsäure und 27 ccm Wasser entfernt man den Aether und Weingeist durch Destillation und fügt nöthigenfalls noch so viel N.-Salzsäure zu, als erforderlich ist, um die Lösung anzusäuern. Hierauf werde dieselbe filtrirt und in der Kälte mit 3,5 ccm oder so viel N.-Kalilauge unter Umrühren vermischt, bis Phenolphtaleïnlösung geröthet wird. Der auf einem Filter gesammelte Niederschlag werde nach und nach mit wenig Wasser ausgewaschen, bis die abfliessenden Tropfen Phenolphtaleïnlösung nicht mehr röthen. Nach dem Abtropfen presst man die Alkaloide gelinde zwischen Filtrirpapier, trocknet sie zunächst über Schwefelsäure und schliesslich im Wasserbade vollkommen aus.

Alkaloidbestimmung (nach W. Lenz). 10 g Rindenpulver werden in einem Kochkolben von etwa 300 ccm mit einer Lösung von 20 g Chloralhydrat in 12,5 ccm Wasser gleichmässig durchfeuchtet, über Nacht stehen gelassen. Die Rinde schwillt hierbei stark auf und die Mischung bildet am anderen Tage eine ziemlich zähe Masse. Letztere wird mit etwa 150 ccm Spiritus dilutus und 2 g Salzsäure versetzt, eine halbe Stunde im Wasserbade erhitzt, durch einen lockeren Glaswollebausch abfiltrirt und der Rückstand auf diesem Filter unter Anwendung der Saugpumpe mit Spiritus dilutus, welchem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, erschöpft. Die alles Alkaloid enthaltende Lösung wird zur Konsistenz eines Syrups abgedampft, dann vorsichtig und sehr allmählich mit einigen Tropfen Salzsäure und wenig Wasser durchgearbeitet. Man setzt ganz allmählich Wasser zu, und zwar nur so viel, bis die Menge des hierdurch abgeschiedenen Harzes sich nicht weiter vermehrt. Es ist hierbei darauf zu achten, dass das Harz sich in feinen Flocken, nicht klumpig abscheidet, weil in letzterem Falle Alkaloid mechanisch eingeschlossen und der ferneren Bestimmung entzogen werden kann. Die Alkaloidlösung wird nun von dem flockig abgeschiedenen Harze durch ein Glaswollefilter mit Hilfe der Saugpumpe abfiltrirt, der gehörig

abgesogene und ausgewaschene Rückstand nochmals mit einigen Tropfen Salzsäure und Wasser durchgearbeitet, nochmals abfiltrirt und ausgewaschen. Durch Verwendung bestimmter Antheile lässt sich natürlich jedes Auswaschen umgehen und das Verfahren abkürzen.

Die filtrirte saure Alkaloidlösung wird im Scheidetrichter mit Natronlauge alkalisch gemacht, sogleich dreimal hintereinander mit je 100, 50 und 50 ccm Chloroform (welche zur Erschöpfung gewöhnlich genügen) gut ausgeschüttelt und die vereinigten Chloroformauszüge durch Schütteln mit Wasser, welches 2 % Salzsäure enthält, von ihrem Alkaloidgehalt befreit. Es genügten hierzu 100, 50 und 50 ccm sauren Wassers und einmaliges Nachwaschen mit 50 ccm reinen Wassers. Die vereinigten sauren Lösungen versetzt man im Scheidetrichter mit 100 ccm Aether, alsdann mit Natronlauge im Ueberschuss, schüttelt, trennt sofort nach Scheidung der Flüssigkeiten die Aetherschicht ab und wiederholt das Durchschütteln mit je 50 ccm Aether, bis letzterer nichts mehr löst, was nach zweimaliger Wiederholung der Fall zu sein pflegt. Dieses Ausschütteln mit Aether muss gewandt und rasch ausgeführt werden, damit sich kein in Aether schwer lösliches Alkaloid abscheiden kann. Die vereinigten klaren ätherischen Auszüge werden abdestillirt, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen.

Die Verfahren von Haubensack siehe Schweiz. Ap. V. Festschrift 1893 S. 115, Hielbig siehe Ap.-Ztg. 1896 S. 147, Ekroos und Keller siehe Archiv der Pharm. 1898, Heft 5 S. 328 f.

Grenzwerthe:	Trockn. Alkoholisches Extrakt:	34,0—39,5 %
	Trockn. Wässeriges Extrakt:	11,1—26,0 %
	Alkaloide:	nicht unter 5 %.

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerthen und dem Arzneibuch entsprechen.

Alle anderen Rinden, welche zur Bereitung von Extrakten benutzt werden sollen, untersucht man unter möglichster Anlehnung an die entsprechenden Extraktvorschriften in ähnlicher Weise.

Die Grenzwerthe der Rinden:

Cort. Frangulae:	Trock. alkoh. Extrakt:	15—18,5 %
„ „	Trockn. wässeriges Extrakt:	14,90—16,50 %
Cort. Cinnamomi Ceyl.:	Tr. alkoh. Extrakt:	12,6 %
Cort. Cinnamomi Sin.:	Tr. alkoh. Extrakt:	7—10 %
Cort. Granati rad.:	Tr. alkoh. Extrakt:	9—14 %.

F. Wurzeln.

Im Allgemeinen lautet die Vorschrift, je nachdem wässeriges oder alkoholisches Extrakt bestimmt wird, so:

I. Wässeriges Extrakt. 10 g fein gepulverte Wurzel übergiesst man in einem Becherglas mit 100 g kaltem Wasser und lässt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen. Man filtrirt durch ein trockenes Filter. 20 ccm Filtrat = 2 g Wurzel dampft man in einem gewogenen Schälchen ein und trocknet bei 100° bis zum konstanten Gewicht.

Die zweite allgemeine Methode ist die Bestimmung des alkoholischen Extrakts. Man verfährt folgendermaassen:

II. Alkoholisches Extrakt. Man benutzt ein Gemisch aus gleichen Theilen Alkohol und Wasser und verfährt wie bei der Bestimmung des wässerigen Extrakts. Nach dieser Methode, eventuell nach dem Arzneibuch untersucht man Rad. Rhei (2 Theile Alkohol, 3 Theile Wasser), Rad. Senegae (gleiche Theile Alkohol und Wasser) und Rad. Valerianae (gleiche Theile Alkohol und Wasser).

Specielle Methoden sind folgende:

Radix Belladonnae — Tollkirschenwurzel.

a) Alkaloidbestimmung (nach C. C. Keller). 12 g trockenes Belladonnawurzelpulver bringt man in ein Medicinglas und übergiesst mit 90 g Aether und 30 g Chloroform und macerirt unter öfterem Umschütteln während 10 Minuten, darauf setzt man 10 g Ammoniak (10 %) hinzu und macerirt unter öfterem Umschütteln eine halbe Stunde lang. Hierauf setzt man 15 g Wasser hinzu, schüttelt während einiger Minuten kräftig durch, bis sich das Drogenpulver zusammengeballt hat, und giesst 100 g klar ab. Die abgegossene Flüssigkeit wird 3mal mit Salzsäure (1 %) ausgeschüttelt. Darauf wird wieder mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chloroformäther ausgeschüttelt, im gewogenen Kölbchen eingedampft und gewogen.

Darauf wird der Rückstand in wenig Alkohol gelöst, mit Wasser verdünnt und mit $^1/_{10}$ N.-HCl oder H_2SO_4 unter Verwendung von Hämatoxylin als Indikator titrirt. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Säure = 0,0289 g Atropin.

Grenzwerthe: Wässeriges Extrakt: 20,0—23,33 %
Alkaloid: 0,63—0,70 %.

Anforderungen: Soll nicht unter 0,5 % Alkaloid haben.

Radix Ipecacuanhae — Brechwurzel.

a) Prüfung nach dem Arzneibuch.

b) Emetinbestimmung (nach C. C. Keller). 12 g Ipecacuanhapulver werden im Extraktionsrohr entfettet, mittels Aether in ein tarirtes Medicinglas von 200 ccm Inhalt gespült, der Aether auf 90 g ergänzt und 30 g Chloroform zugesetzt. Nach 5 Minuten giebt man 10 ccm 10 %-iges Ammoniak hinzu und schüttelt die Mischung während einer halben Stunde wiederholt kräftig um; dann setzt man 10 ccm Wasser hinzu und schüttelt 3 Minuten kräftig. 100 g der klaren Lösung = 10 g Droge giesst man ab, destillirt Aether und Chloroform ab, behandelt

den Rückstand zur Beseitigung des Chloroforms zweimal mit kleinen Mengen Aether, trocknet im Wasserbade, wiegt und titrirt. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Säure = 0,0254 g Emetin.

Grenzwerthe: Alkaloid: 0,97—3,20 %.

Anforderungen: Soll nicht unter 1 % Alkaloid haben und dem Arzneibuch entsprechen.

Die Grenzwerthe der Wurzeln:

Radix Althaeae:	Tr. alkoh. Extrakt:	23,5 %
Radix Graminis:	Tr. wässer. Extrakt:	22,5 —32,39 %
Radix Taraxaci:	Tr. wässer. Extrakt:	18,90—32,05 %
Radix Valerianae:	Tr. alkoh. Extrakt:	17,0 —23,0 %.

G. Wurzelstöcke.

Für die Wurzelstöcke gilt dasselbe wie für die Wurzeln. Man bestimmt entweder — je nachdem es die Extraktvorschrift verlangt — das wässerige oder das alkoholische Extrakt und zwar genau so, wie es bei den Wurzeln angegeben ist. Eventuell ist die Prüfung nach dem Arzneibuch vorzunehmen.

Alkoholisches Extrakt bestimmt man bei Rhizoma Calami.

Rhizoma Hydrastis — Hydrastiswurzel.

a) Alkoholisches Extrakt. Man verfährt wie unter „Wurzeln" als allgemeine Methode angegeben.

b) Hydrastinbestimmung (nach C. C. Keller). Man führt dieselbe mit 12 g der Droge so aus wie bei der Brechwurzel, statt 120 Aetherchloroform nimmt man dasselbe Gewicht Aether, dann 10 ccm 10 %-iges Ammoniak und 15 ccm Wasser. 100 g der klaren Flüssigkeit = 10 g Droge werden mit $^1/_2$ %-iger Salzsäure ausgeschüttelt und so weiter verfahren, wie unter „Secale cornutum" angegeben.

Da sich das Hydrastin nicht titriren lässt, wird dasselbe nur gewogen.

Grenzwerthe:	Alkoholisches Extrakt:	20,04—28 %
	Hydrastin:	1,26—2,34 %.

Anforderungen: Soll nicht unter 20 % Extrakt und nicht unter 1 % Hydrastin haben.

II. Galenische Präparate.

Nachdem die Herstellung der galenischen Präparate ein Zweig der Grossindustrie geworden ist, haben sich auch für diese Untersuchungsmethoden herausgebildet, und zwar deshalb, weil die hierzu verwendeten Rohmaterialien und Drogen — wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde — nicht nur grossen Schwankungen unterworfen

sind, sondern weil dieselben auch im Handel in so minderwerthiger Form kursiren, dass logischerweise die daraus hergestellten galenischen Präparate minderwerthig sein müssen. Wenn auch die Untersuchungsmethoden der galenischen Präparate, beispielsweise der Tinkturen und Extrakte, noch nicht als abgeschlossen gelten können, so haben wir doch — abgesehen von den Forderungen des Arzneibuches — eine ziemliche Anzahl von Methoden, welche uns wohl in Stand setzen, über die betreffenden Präparate, ihre Güte und die dazu verwendeten Drogen ein einigermaassen brauchbares Urtheil zu fällen.

Chartae — Papiere.

Charta exploratoria* — *Reagenspapier (nach E. Dieterich)

a) Empfindlichkeit. Man stellt sich 8 Schwefelsäureverdünnungen her, welche 1 Theil SO_3 in 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 bezw. 80 tausend Theilen Wasser und 8 Ammoniakverdünnungen, welche in demselben Verhältniss NH_3 enthalten. Von den mit Filtrirpapier hergestellten Reagenspapieren taucht man je einen Streifen einmal der Reihe nach in die SO_3- bezw. NH_3-Lösungen ein und beobachtet, mit welcher Lösung noch ein Farbenumschlag eintritt.

Die mit Postpapieren hergestellten Papiere prüft man durch Betupfen mit den genannten Lösungen.

Grenzwerthe: Congorothpapier: 1 : 5000—1 : 10 000 SO_3
Curkumapapier: 1 : 5000—1 : 10 000 NH_3
Lackmus blau: 1 : 10 000—1 : 40 000 SO_3
„ roth: 1 : 10 000—1 : 30 000 NH_3

Anforderungen: Die Papiere sollen obigen Grenzwerthen entsprechen.

Charta sinapisata und Linteum Sinapis* — *Senfpapier und Senfleinewand (nach E. Dieterich).

a) Senfmehlmenge. Man löst durch vorsichtiges Schaben mit einem Messer das Senfmehl von 100 qcm ab und wägt.

b) Senfölbestimmung. Nachdem man das Senfmehl gewogen hat, bringt man es in ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt, übergiesst es mit 50 ccm Wasser von 20—25° C. und lässt das gut verschlossene Kölbchen unter öfterem Umschwenken 10 Minuten bei derselben Temperatur stehen. Darauf setzt man 5 ccm Alkohol und 2 ccm Olivenöl hinzu, verbindet mit einem Liebig'schen Kühler und legt ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt, welches 10 ccm Ammoniakflüssigkeit enthält, vor. Dieses Kölbchen verbindet man vermittelst Röhrchen und doppeltdurchbohrtem Kork mit einem zweiten Kölbchen, welches ebenfalls Ammoniak enthält. Auf diese Weise sind alle Verluste an Senföl ausgeschlossen. Man lässt den Kühler in die vorgelegte Ammoniakflüssig-

keit eintauchen und destillirt 25—30 ccm über. Ist die vorgeschriebene Menge Flüssigkeit übergegangen, so setzt man Silbernitratlösung im geringen Ueberschuss zu, beschleunigt das Zusammenballen des Schwefelsilbers durch Umschwenken und füllt mit Wasser auf etwa 100 ccm auf. Sollte sich die Flüssigkeit nicht sehr bald klären, so setzt man noch einige ccm Ammoniakflüssigkeit hinzu. Man sammelt dann das Schwefelsilber auf einem Filter, wäscht so lange aus, bis sich im Filtrat kein Silber mehr nachweisen lässt, und verascht nach dem Trocknen das Filter mit dem Inhalt. Nach eingetretener Gewichtskonstanz des auf diese Weise reducirten Silbers erhält man durch Multiplikation des Gewichtes desselben mit 0,4938 die Senfölmenge. Man berechnet schliesslich auf Procente in Bezug auf die Senfmehlmenge.

I. Grobes Mehl.

Grenzwerthe: Grobes Senfmehl auf 100 qcm: 2,016—4,551 g
Senföl auf Mehl berechnet: 0,89—1,57 %.

II. Feines Mehl.

Feines Senfmehl auf 100 qcm: 1,50—2,991 g
Senföl auf Mehl berechnet: 0,80—1,44 %.

III. Leinwand.

Senfmehl auf 100 qcm: 2,1—2,711 g
Senföl auf Mehl berechnet: 1,11—1,21 %.

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerthen entsprechen.

Emplastra — Pflaster.

Die allgemeine Methode ist die, dass man den Wassergehalt bestimmt.

a) Wassergehalt. Man trocknet 1 g in einem gewogenen Porzellanschälchen, das möglichst flach gewählt wird, im Trockenschrank bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht.

Die auch verschiedentlich durchgeführten Glycerinbestimmungen sind so unsicher, dass erst noch eine zuverlässige Methode abgewartet werden muss, bevor man aus der — beispielsweise mit Alkohol — erhaltenen Glycerinmenge Schlüsse zu ziehen berechtigt ist.

Grenzwerthe (nach E. Dieterich).

		% Wasser
Empl.	adhaesivum	1,2 —4,40
„	„ mite	1,57—4,50
„	„ nigrum	2,20
„	Ammoniaci	10,05
„	Cerussae	0,80—3,77

		% Wasser
Empl.	consolidans	4,75—5,55
„	fuscum	0,30—2,90
„	Hydrargyri	1,05—1,25
„	Lithargyri	0,75—3,20
„	„ comp.	1,50—3,50
„	„ „ rubrum	2,05—2,95
„	oxycroceum off.	3'07—5,80
„	„ venale	4,60—6,50
„	Picis irritans	8,52
„	saponatum[1])	3,10—7,80
„	„ rubrum	4,65—7,00
„	stomachale	3,60—4,70

Im Allgemeinen ist die Forderung zu stellen, dass die Pflaster, besonders das Bleipflaster, möglichst wasserfrei sei, da ein zu hoher Gehalt an Wasser in den mit Harzen etc. gemischten Pflastern Zersetzung der Harzseifen und Fettseifen hervorruft.

Extracta fluida — Fluidextrakte.

Man zieht nach der allgemeinen Untersuchungsmethode folgende Punkte in Betracht:

a) Identitätsnachweis. Siehe Helfenberger Annalen 1891, Seite 50—80.

b) Specifisches Gewicht bei 15° C.

c) Trockenrückstand bei 100° C. 5 g dampft man in einem ausgeglühten und gewogenen Platinschälchen ein und trocknet bei 100° C. bis zum gleichbleibenden Gewicht.

d) Asche. Den Trockenrückstand verascht man.

e) Prüfung nach dem Arzneibuch. Dieselbe wird bei denen, welche officinell sind, ausgeführt.

Die specifischen Gewichte und Trockenrückstände resp. die bisher erhaltenen Grenzwerthe, ebenso die Identitätsreaktionen finden sich vereinigt im I. Decennium der Helfenberger Annalen von E. Dieterich und zwar S. 334—346 und 275—301. Eine specielle Methode ist für Kolafluidextrakt und Hydrastisfluidextrakt nöthig.

Extractum Colae fluidum aus ungerösteten Nüssen.

(Nach K. Dieterich.)

a) Gesammtalkaloid. 20 g des Kolafluidextraktes dampft man bis zur Syrupkonsistenz oder so lange ein, bis aller Alkohol entfernt

[1]) Dem Empl. saponatum wird, um die Farbe des Arzneibuches zu erzielen, Wasser besonders zugesetzt.

ist, und verreibt den Rückstand mit 10 g oder so viel ungelöschtem Kalk, dass eine krümelige Masse entsteht, die sich quantitativ in den Soxhlet, resp. die hierzu nöthige Patrone überführen lässt. Man extrahirt mit Chloroform $^3/_4$ Stunde — jedenfalls nur so lange, als die Chloroformlösung klar abläuft —, spült mit Chloroform nach und bringt die Lösung nicht gänzlich, sondern nur annähernd zur Trockne. Diesen Rückstand nimmt man unter sehr schwachem Erwärmen mit 20 ccm Normalsalzsäure auf und filtrirt unter sorgfältigem Nachwaschen des Filters und des Kölbchens, in dem die Lösung vorgenommen wurde, in einen Scheidetrichter von 100 ccm Fassungsvermögen. Den Inhalt dieses Scheidetrichters macht man stark ammoniakalisch, lässt eine Viertelstunde unter öfterem Schütteln stehen und schüttelt nun dreimal mit je 20 ccm Chloroform aus. Die Chloroformlösung verdunstet man — am besten im Erlenmeyer oder einer Krystallisirschale (letztere ist dann zur Vermeidung des Ueberkriechens in eine Schale mit kochendem Wasser, nicht direkt auf den Dampf zu setzen) — und trocknet das Coffeïn bis zum konstanten Gewicht. Durch Multiplikation mit 5 erhält man die Procente an „Gesammtalkaloid".

b) Freies und gebundenes Alkaloid. 20 g des Kolafluidextraktes dampft man zur Syrupdicke ein, bis aller Alkohol entfernt ist, und verreibt den Rückstand mit so viel gereinigtem Sandpulver, dass eine krümelige Masse entsteht, die sich quantitativ in den Soxhlet, resp. die hierzu nöthige Patrone überführen lässt.

Man extrahirt nun 2 Stunden mit Chloroform und verdunstet die Chloroformlösung. Den gefärbten Rückstand nimmt man im Kölbchen unter gelindem Erwärmen mit 20 ccm Normalsalzsäure auf und spült die Lösung auf ein Filter, wäscht Kolben und Filter nach und bringt die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter von 100 ccm Inhalt. Man macht nun stark ammoniakalisch und schüttelt dreimal mit je 20 ccm Chloroform aus. Die Chloroformlösung verdunstet man, wie oben unter „Bestimmung des Gesammtalkaloids" angegeben, und trocknet bis zum konstanten Gewicht. Durch Multiplikation mit 5 erhält man die Procente an „freiem Coffeïn". Durch Subtraktion des freien Coffeïns vom Gesammtalkaloid erhält man das „gebundene Coffeïn".

Die Reinigung des Coffeïns ist überhaupt nur mit Säure deshalb möglich, weil manche Fluidextrakte Glycerin enthalten, von welchem das Coffeïn nur durch Säure und nicht durch Wasser oder Alkohol getrennt werden kann.

c) Asche
d) Specifisches Gewicht
e) Trockenrückstand bei 100° C.

} nach bekannter Methode.

f) Identificirung. Die Identificirung des Kolafluidextraktes bewerkstelligt man entweder aus dem erhaltenen Alkaloidrückstand oder aus dem Extrakt selbst. Entweder identificirt man die aus dem Extrakt nach obiger Methode erhaltenen Alkaloidrückstände durch die Purpurfärbung mit Chlorwasser und Ammoniak, wobei bekanntlich Amalinsäure = Tetramethylalloxanthin gebildet wird, oder man dampft 20 g Extrakt ein, reibt mit Ammoniak an und schüttelt mit Aether aus. Der verdunstete Aether hinterlässt einen allerdings unreinen Rückstand, der aber auch die Amalinsäurereaktion mit obigen Reagentien zeigt.

Grenzwerthe:	Gesammtcoffeïn:	0,95—1,5%.
	Freies Coffeïn:	0,110—0,810%.
	Gebundenes Coffeïn:	0,03—1,019%.
	Spec. Gew. bei 15° C.	0,974—0,976.
	Trockenrückstand:	14,0—17%.
	Asche:	1,04—1,42%.

Anforderungen: Soll aus den wirksameren ungebrannten Nüssen hergestellt sein, was sich aus obigen Zahlen ergiebt.

Extractum Hydrastis canad. fluidum — Hydrastisfluidextrakt.

Alkaloidbestimmung (nach Beckurts). Man versetzt zur Bestimmung des Hydrastins 10 ccm des Fluidextraktes mit 20 ccm Bleiessig und verdünnt mit Wasser auf 100 ccm. 50 ccm des Filtrates werden mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt, wieder mit Wasser auf 100 ccm verdünnt und filtrirt. 50 ccm Filtrat = 2,5 ccm Fluidextrakt werden auf dem Wasserbade vom Weingeiste befreit, der Rückstand wird mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt und dreimal mit Aether ausgeschüttelt. Von den vereinigten ätherischen Ausschüttelungen wird der Aether abdestillirt, der Rückstand mit 5 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure aufgenommen, einige Minuten erwärmt, filtrirt und das Filter mit Wasser nachgewaschen. Im Filtrat wird die überschüssige Säure mit $^1/_{100}$ N.-Alkali und mit Cochenillelösung zurücktitrirt. (Die angew. 5 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure sind = 50 ccm $^1/_{100}$ N.-HCl. zu setzen.) 1 ccm $^1/_{100}$ N.-Salzsäure = 0,00383 Hydrastin.

Grenzwerthe: 1,5—2,5% Hydrastin.

Extracta spissa et sicca — Dicke und trockene Extrakte.

Die allgemeine Methode, diese Extrakte zu untersuchen, ist nach E. Dieterich folgende:

a) Identitätsreaktionen. Siehe Helfenberger Annalen 1891, Seite 50—80.

b) Verlust bei 100° C. 2 g trocknet man in einem ausgeglühten und gewogenen Schälchen aus Platin bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht.

c) Asche. Das getrocknete Extrakt verascht man.

d) Prüfung nach dem Arzneibuch. Man führt dieselbe bei denen, welche officinell sind, aus.

Sämmtliche Grenzwerthe ersehe man aus: E. Dieterich, I. Decennium der Helfenberger Annalen S. 302—333.

Sämmtliche Identitätsreaktionen: I. Decennium der Helfenberger Annalen S. 270—333.

Specielle Methoden wendet man an für die narkotischen Extrakte: ***Extractum Aconiti, Belladonnae, Hyoscyami, Strychni*** (nach E. Dieterich).

a) Identitätsreaktionen. Siehe Helfenberger Annalen 1891, Seite 50—80.

b) Alkaloidbestimmung. Von der „dicken" Form des Akonit-, Belladonna- und Bilsenkrautextraktes löst man 2 g in 3 ccm destillirtem Wasser, von der „trockenen" reibt man 2 g mit 4 ccm Wasser an. Bei Brechnussextrakt löst man 1 g in 3 ccm Wasser. Die Lösung mischt man, ohne stark zu drücken, mit 10 g grobgepulvertem reinem Calciumoxyd (Ca O aus Marmor), füllt die krümelige Mischung sofort in den Barthel'schen Extraktionsapparat und extrahirt sofort $^3/_4$—1 Stunde mit Aether. Will man den Soxhlet'schen oder einen ähnlichen Apparat benutzen, so hat man das Gemisch sofort in eine entsprechende Hülse zu füllen und sofort zu extrahiren. Vorher bringt man aber unter die Patrone einen dichten, mindestens 2 cm hohen Wattepfropfen. Nachdem die Extraktion beendet ist, bringt man den Auszug in eine tiefe Porzellanschale von 10—12 cm Durchmesser, spült das Extraktionskölbchen mit einigen Tropfen Alkohol und etwas Aether nach und lässt den Aether, nachdem man noch 3—5 Tropfen Wasser hinzugesetzt hat, auf dem Wasserbade verdunsten. Den Rückstand löst man in möglichst wenig (etwa 0,5—1 ccm) Alkohol und setzt der Lösung 2—3 ccm Wasser hinzu. Nachdem man die Mischung dann noch mit 1—2 Tropfen Hämatoxylinlösung (1 : 100 Alkohol) versetzt hat, titrirt man mit $^1/_{100}$ N.- bezw. bei Extractum Strychni mit $^1/_{20}$ N.-Schwefelsäure.

Wegen der Alkalität des Glases ist eine Titration in Glasgefässen zu vermeiden.

Es entsprechen 1 ccm $^1/_{100}$ N.-H_2SO_4 = 0,00289 Atropin,
= 0,00289 Hyoscyamin,
= 0,00533 Akonitin,
1 ccm $^1/_{20}$ N.-H_2SO_4 = 0,0182 Strychnin u. Brucin (zu gleichen Theilen).

Grenzwerthe: siehe E. Dieterich, I. Decennium der Helfbg. Annalen, Seite 311, 314, 315, 326, 331, 332.

Extractum Opii — Opiumextrakt (nach E. Dieterich).

a) Alkaloidbestimmung. Man löst 3 g in 40 g Wasser, vermischt, aber unter Vermeidung unnöthigen Schüttelns, mit 2 ccm Normal-Ammoniak und filtrirt sofort durch ein bereitgehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 30 g des Filtrats = 2,0 Opiumextrakt behandelt man weiter, wie unter Opium (siehe Drogen) angegeben wurde.

Die gefundene Morphinzahl entspricht 2,0 Opiumextrakt und giebt mit 30 multiplicirt die Morphinprocente des respektiven Opiums.

b) Identitätsnachweis. Siehe allgemeine Methode.

c) Verlust bei 100° C.

d) Asche.

Grenzwerthe: siehe I. Decennium Seite 328.

Extractum Ferri pomatum — apfelsaures Eisenextrakt.

a) Aschebestimmung. 2 g Extrakt verascht man in einem Tiegel, glüht, bis konstantes Gewicht eingetreten ist, und wiegt.

b) Verlust bei 100° C.

c) Eisenbestimmung. Man löst die Asche in 5—10 ccm Salzsäure, kocht mit einigen Tropfen Salpetersäure und verdünnt auf 100 ccm. Die Lösung filtrirt man durch ein trockenes Filter. 50 ccm des Filtrats versetzt man mit Ammoniak in geringem Ueberschuss und erhitzt die Mischung so lange, bis sich alles Eisen abgeschieden hat. Den Niederschlag sammelt man auf einem Filter von bekanntem Aschengehalt, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt nach dem Erkalten. Das Gewicht des gefundenen Eisenoxyds mit 0,7 multiplicirt ergiebt das Eisen.

Oder man berechnet nach dem Ansatz:

$$\underset{160}{Fe_2O_3} : \underset{112}{Fe_2} = \text{gef. Menge } Fe_2O_3 : x$$

Grenzwerthe: Verlust bei 100° C.: 20—30%.
Asche: 9—25%.
Fe: 6—7%.

Extrakte mit mehr als 7,5% Fe sind unhaltbar.

Tincturae — Tinkturen.

Die allgemeine Methode, nach der man Tinkturen untersucht, ist folgende:

a) Specifisches Gewicht bei 15° C.

b) Trockenrückstand bei 100° C. 10 g dampft man in einem gewogenen Porzellanschälchen ein und trocknet bei 100° C. bis zum gleichbleibenden Gewicht.

c) Säurezahl (nach K. Dieterich). 1 g Tinktur vermischt man mit 200 ccm 90 % Spiritus und titrirt mit alkoholischer $^1/_{10}$ N.-Kalilauge und Phenolphtaleïn bis zur Rothfärbung. Die Anzahl der verbrauchten ccm KOH mit 5,615 multiplicirt ergiebt die Säurezahl.

d) Verseifungszahl (nach K. Dieterich). 3 g der betreffenden Tinktur versetzt man mit 20 ccm alkoholischer $^1/_2$ N.-Kalilauge, kocht offen eine Stunde auf dem Dampfbad und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man mit 500 ccm Wasser auf und titrirt mit $^1/_2$ N.-Schwefelsäure und Phenolphtaleïn zurück. Bei stark gefärbten Lösungen verdünnt man auf 1 Liter.

Eine Filtration ist nicht vorzunehmen.

Die Anzahl der gebundenen ccm KOH mit 28,08 multiplicirt giebt die Verseifungszahl.

Man berechnet auf 3 g, nicht auf 1 g.

Grenzwerthe.

No.	Tinctura	Säurezahlen nach K. Dieterich	Verseifungszahlen nach K. Dieterich	Trockenrückstand Proc.
1	Absinthii D. A. III	8·40— 8·96	28·00— 68·10	2·22— 3·21
2	Aconiti D. A. III	3·36— 3·62	43·31— 46·39	1·45— 3·12
3	Aloës D. A. III	15·40—25·67	117·60—162 00	8·60—15·87
4	„ composita	5·32— 8·40	43·40— 65·80	2·30— 3·80
5	amara D. A. III	6·72— 7·00	56·00— 58·80	3·96— 5·81
6	Arnicae D. A. III	8·96— 9·52	26·00— 37·80	1·05— 2·24
7	Arnicae duplex	9·80—12·23	36·40— 61·60	2·25— 4·31
8	aromatica D. A. III	3·64— 6·72	19·60— 32 20	1·56— 2·15
9	Asae foetidae Ph. G. II	7·00— 9·52	46·20— 50·00	6·54—10·32
10	Aurantii D. A. III	9 24—10·36	82·60—104·30	6·52— 8·26
11	Benzoës officin. D. A. III	31·63—33·04	129 20—135·80	13·48—16·93
12	Benzoës venalis	19·88—25·48	70·00—128·60	13·48—16·93
13	Cannabis indicae Ph. G. II	5·18— 5·46	21·00— 28·00	3·45— 4·82
14	Cantharidum D. A. III	4·48— 6·16	18·40— 23 80	1·15— 2·85
15	Capsici D. A. III	5·32— 5·88	18·20— 22·40	1·02— 1·87
16	Cascarillae Ph. G. I	4·48— 6·16	16·80— 32·80	1·37— 2·24
17	Catechu D. A. III	22·12—22·68	79·80— 82 00	7·31—11·52
18	Chinae D. A. III	9·24—11·76	72·80— 81·20	4·59— 6·90
19	Chinae composita D. A. III	9·52—10·92	57·40— 72·80	4·46— 6·91
20	Chinoïdini	30·24—31·08	89·60— 95·20	8·88—12·01

No.	Tinctura	Säurezahlen nach K. Dieterich	Verseifungszahlen nach K. Dieterich	Trockenrückstand Proc.
21	Cinnamomi Ceylanici	5·74— 6·14	35·00— 36·40	—
22	Cinnamomi D. A. III	4·20— 4·76	18·20— 23·80	1·62— 2·47
23	Colchici D. A. III	3·92— 4·48	15·40— 26·60	1·07— 2·06
24	Colocynthidis D. A. III	3·36— 4·00	18·20— 20·00	1·60— 2·65
25	Digitalis D. A. III	7·28—10·33	28·00— 44·80	1·93— 3·24
26	Digitalis aetherea Ph. G. I	4·76— 7·56	26·60— 33·30	1·38— 2·16
27	Euphorbii Ph. G. I	4·06— 6·16	22·40— 30·80	4·30— 4·90
28	Ferri acetici Rademacheri	71·68—86·80	190·80—238·00	—
29	Ferri chlorati aetherea D. A. III	7·00— 7·56	95·20—100·80	—
30	Ferri composita	3·36— 5·88	8·40— 26·60	15·50—18·50
31	Ferri pomata	17·64—18 48	95·20—108·80	5·33— 7·90
32	fumalis	19·04—19·60	70·00— 72·00	—
33	fumalis duplex	32·62—33·00	126·00—128 00	—
34	Gallarum D. A. III	36·40—38·36	224·00—266·00	11·76—16·12
35	Galangae	6·58— 7·28	30·80— 36·40	2·03— 2·58
36	Gentianae D. A. III	5·50— 7·56	56·00— 64·40	5·26— 8·36
37	Guajaci Ph. G. I	22·40—23·80	58·80— 63·00	12·81—16·91
38	„ ammoniata	29·68—30·80	61·60— 63·00	15·33—15·41
39	Hellebori viridis Ph. G. I	5·32— 6·16	23·80— 28·00	1·75— 2·12
40	Ipecacuanhae Ph. G. II	4·48— 5·18	21·00— 25·20	1 41— 1·98
41	Lobeliae D. A. III	5·60— 5·88	26·60— 30·80	1·21— 1·91
42	Macidis Ph. G. I	4·76— 5·04	23·80— 26·60	1·46— 3·15
43	Myrrhae D. A. III	5·88— 7·28	40·60— 71·40	4·11— 7·19
44	Opii benzoïca	14·00—15·00	30·80— 47·60	6·35— 6·59
45	Opii crocata D. A. III	14·00—17·08	58·80— 89·60	4·78— 6·92
46	Opii simplex D. A. III	6·72—17·08	49·00— 65·80	4 00— 5·81
47	Pimpinellae D. A. III	4·20— 6·16	38·50— 43·30	2·79— 4·41
48	Pini composita Ph. G. I	8·68— 8·96	37·80— 47·60	3·24— 4·99
49	Ratanhiae D. A. III	2·80— 5·88	72·80— 81·20	5·92— 7·14
50	resinae Jalapae Ph. G. I	4·48— 5 88	50·40— 53·20	7·49— 8·67
51	Rhei aquosa D. A. III	4·20— 6·16	19·60— 32·20	4·49— 5·50
52	Rhei vinosa D. A. III	8·96— 9·24	110·60—254·80	14·00—21·50
53	Scillae D. A. III	6·58— 8·40	19·60— 21·00	8·15—14·21
54	Scillae kalina Ph. G. I	3·92— 4·48	5 60— 7·00	1·51— 2·14
55	Secalis cornuti Ph. G. I	4·20— 4·48	11·20— 15·40	0·86— 2·20
56	Spilanthis comp. Ph. G. I	9·80—12·32	43·40— 51·80	3·89— 5·13
57	Strophanti D. A. III	2·21— 3·92	12·60— 19·60	1·15— 2·05
58	Strychni D. A. III	3·64— 6·16	14·00— 25·80	0·85— 1·58
59	Valerianae D. A. III	2·52— 5·88	33·60— 51·80	3·82— 5·83
60	Valerianae aetherea D. A. III	4·48— 5·88	18·20— 25·20	1·06— 2·34
61	Vanillae Ph. G. I	8·40— 8·68	50·40— 58·80	3·85— 4·63
62	Veratri D. A. III	3·92— 4·20	25·20— 32·20	1·35— 2·10
63	Zingiberis D. A. III	2·80— 5·60	12·60— 21·00	0·73— 1·27

Die für die Beurtheilung der Tinkturen sehr brauchbare Kapillaranalyse von Kunz-Krause kann nur erwähnt werden, da es bisher nicht gelungen ist, farbige Reproduktionen der Bänder herzustellen.

Für Tinct. Digitalis, Tinct. Opii und Strychni machen sich folgende specielle Bestimmungen nöthig:

Tinct. Digitalis — Fingerhuttinktur.

Digitoxinbestimmung (nach C. C. Keller).

Man dampft 200 g Tinktur im Wasserbad auf ca. 20 g ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, verdünnt auf 222 g und verfährt, wie bei Folia Digitalis angegeben.

Grenzwerthe: Digitoxingehalt: 0,013—0,039 %.

Tinctura Opii simplex und crocata — einfache und safranhaltige Opiumtinktur.

Morphingehalt (nach E. Dieterich).

50,0 Opiumtinktur (simplex oder crocata) dampft man in tarirter Schale auf dem Wasserbad auf 15,0 g ein, verdünnt mit Wasser bis zum Gewicht von 38,0, versetzt diese mit 2 ccm N.-Ammoniak, mischt durch einmaliges Schütteln und filtrirt sofort durch ein bereit gehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 32 g dieses Filtrates = 40 g Tinktur behandelt man nun weiter, wie unter Opium angegeben wurde. Das Gewicht des Morphins mit 2,5 multiplicirt ergiebt den Morphingehalt der Tinktur nach Procenten, mit 26,5 multiplicirt erhalten wir die Morphinprocente des betreffenden Opiums.

		crocata:	simplex:
Grenzwerthe:	Spec. Gew. bei 15° C.	0,980—0,984;	0,974—0,978.
	S.-Z.:	14,0—17,08;	6,72—17,08.
	V.-Z.:	58,80—89,60;	49,0—65,80.
	Trockenrückstand:	4,78—6,92%;	4,0—5,81%.
	Alkaloid:	nicht unter 1%,	nicht unter 1%.

Anforderungen: Sollen obigen Grenzwerthen und dem Arzneibuch entsprechen.

Tinctura Strychni — Strychnostinktur.

Alkaloidbestimmung (nach E. Dieterich).

50 g dampft man in einer Porzellanschale zur Trockne. Den Rückstand behandelt man folgendermaassen: Man löst ihn in 3 ccm Wasser, die Lösung mischt man, ohne stark zu drücken, mit 10 g grobgepulvertem reinem Calciumoxyd (Ca O aus Marmor), füllt die krümelige Mischung sofort in den Barthel'schen Extraktionsapparat und extrahirt sofort $^3/_4$—1 Stunde mit Aether. Will man den Soxhlet'schen oder einen ähnlichen Apparat benutzen, so hat man das Gemisch sofort in eine entsprechende Hülse zu füllen und sofort zu extrahiren. Vorher bringt man aber unter die Patrone einen dichten, mindestens 2 cm hohen Wattepfropfen. Nachdem die Extraktion beendet ist, bringt man den Auszug in eine tiefe Porzellanschale von 10—12 cm Durchmesser, spült das Extraktionskölbchen mit einigen Tropfen Alkohol und

etwas Aether nach und lässt den Aether, nachdem man noch 3—5 Tropfen Wasser zugesetzt hat, auf dem Wasserbade verdunsten. Den Rückstand löst man in möglichst wenig (etwa 0,5—1 ccm) Alkohol und setzt der Lösung 2—3 ccm Wasser hinzu. Nachdem man die Mischung dann noch mit 1—2 Tropfen Hämatoxylinlösung (1 : 100 Alkohol) versetzt hat, titrirt man mit $^1/_{20}$ N.-Schwefelsäure.

Wegen der Alkalität des Glases ist eine Titration in Glasgefässen zu vermeiden.

1 ccm $^1/_{20}$ N.-Schwefelsäure entspricht 0,0182 g Alkaloid (Brucin und Strychnin zu gleichen Theilen).

Grenzwerthe:	Spec. Gew. bei 15° C.:	0,896—0,909.
	S.-Z.:	3,64—6,16.
	V.-Z.:	14,0—25,80.
	Trockenrückstand:	0,85—1,58 %.
	Alkaloid:	0,17—0,32 %.

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerthen entsprechen.

Unguenta et Pastae — Salben und Pasten

(nach E. Dieterich).

Mikrometrische Messung.

Man befreit eine möglichst geringe Menge der zu untersuchenden Salbe mit Petroläther auf dem Objektträger vom Fett.

Die zurückbleibende Substanz bettet man in flüssiges Paraffin und vertheilt durch gelindes Reiben mit dem Deckgläschen möglichst fein. Man bringt das Präparat unter ein Mikroskop und stellt die Maximalgrösse der einzelnen Theilchen fest. Zum Messen bedient man sich eines Okularmikrometers 5 mm = 100 Theilstrichen bei 590facher Vergrösserung. 1 Theilstrich = 0,00135 mm = 1,35 μ.

Bei ***Unguentum Hydrargyri cinereum*** bestimmt man ausser der Maximalgrösse der Quecksilber-Kugeln noch den

Quecksilbergehalt. 1 g übergiesst man in einem kleinen gewogenen Becherglas mit einer Mischung aus 60 g Aether, 5 g Spiritus und 6—8 Tropfen Salzsäure. Man erwärmt gelinde bis zur Lösung der Salbe, bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglase und lässt absetzen. Die Flüssigkeit giesst man vorsichtig von dem metallischen Schlamm ab, wäscht diesen mehrmals mit derselben Mischung und schliesslich mit Aether aus. Man trocknet das Becherglas bei 30—40° C. und wiegt.

Grenzwerthe.

		Maximalgrösse in μ
Unguentum:	Acidi borici D. A. III	263·25
	„ „ concentratum	251·10
	„ salicylici	206·55
	Bismuti subnitr. concentratum	87·75
	Cerussae D. A. III	43·20
	„ concentratum	37·80
	Chrysarobini concentratum	132·30
	Hydrargyri album D. A. III	41·00
	„ „ concentratum	64·80
	„ cinereum D. A. III	25·65
	„ „ durum	20·25
	„ rubrum	40·50
	„ „ concentratum	80·00
	„ Jodoformii concentratum	216·00
	Minii rubrum concentratum	60 00
	Resorcini concentratum	160·65
	sulfuratum	95·85
	„ concentratum	76·95
	„ compositum concentratum	128·25
	Tartari stibiati	67 20
	Wilkinsonii	103·95
	Zinci D. A. III	33·75
	„ concentratum	6·75
Pasta:	salicylica m. gelb. Vasel.	20·25
	„ m. weisser Vasel.	43·20
	Zinci	36·45
	„ mit Loretino	101·25

Diese Grenzen sollen gut verriebene Salben im Allgemeinen nicht wesentlich überschreiten.

Mit diesen Methoden sind diejenigen für die galenischen Präparate und für die Drogen bei Weitem nicht erschöpft. Bei dem jedoch beschränkten Platz haben nur die wichtigsten Methoden und die nothwendigsten Momente zur Beurtheilung Platz finden können.

Kautschuk und Kautschukwaaren.

Von

Dr. Rob. Henriques in Berlin.

A. Rohkautschuk und vulkanisirter Kautschuk.

Als Kautschuk bezeichnet man die in feste Massen übergeführten (koagulirten) Milchsäfte einer grösseren Reihe von verschiedenen Pflanzen, die zumeist den Familien der Euphorbiaceen, Asklepiadeen und Apocynaceen angehören, und deren Heimath theils in Süd- und Centralamerika, theils in Afrika, theils endlich in Hinterindien und auf den angrenzenden Inseln sich befindet. Man kennt eine grosse Anzahl verschiedener Kautschuksorten, die nicht nur der Herkunft und dem Aeussern nach sich aufs Wesentlichste unterscheiden, sondern die auch in ihrer Zusammensetzung und in ihrem Verhalten zu den Reagentien ganz erhebliche Abweichungen zeigen und denen allen kaum mehr gemeinsam ist als eine mehr oder weniger grosse Elasticität und Widerstandsfähigkeit. Wenn im Folgenden also schlechtweg von „dem" Kautschuk die Rede ist, so darf nicht vergessen werden, dass damit eine ganze Reihe chemisch zwar nahe verwandter, aber keineswegs immer identischer Körper zusammengefasst wird.

Die Erkennung und Bewerthung der einzelnen Rohkautschuksorten, deren Preise oft um das Mehrfache sich von einander unterscheiden, ist dem Fachmann durch mancherlei Merkmale ermöglicht, wie Farbe, Geruch, Elasticität, äussere Form u. s. w.[1]). Es erscheint nicht möglich, im Rahmen des vorliegenden Werkes hierauf näher einzugehen, um so mehr, als die auf solche Kennzeichen begründete Beurtheilung der Rohprodukte als analytische Methode nicht zu bezeichnen ist.

Jeder Rohkautschuk enthält in Mengen, die nicht nur für die verschiedenen Handelssorten, sondern selbst für verschiedene Muster der-

[1]) Vgl. Henriques, Der Kautschuk und seine Quellen. Verlag von Steinkopf und Springer, Dresden 1899.

selben Varietät stark wechseln, einerseits Feuchtigkeit, andrerseits anorganische und organische Verunreinigungen (Sand, Steine, Lehm, Rinde, Blätter, wasserlösliche Substanzen etc.), die ihm im Laufe der fabrikatorischen Reinigung zum grössten Theil entzogen werden, und deren Gesammtsumme als Wasch- oder Walzenverlust bezeichnet zu werden pflegt. Es hat absolut keinen Werth, an kleinen Mustern einer Kautschukpartie den Wasser- oder Aschengehalt dieser letzteren mit den üblichen Hülfsmitteln des Laboratoriums bestimmen zu wollen, da die Vertheilung der Verunreinigungen in einer bestimmten grösseren Partie eine höchst unregelmässige und die Herstellung eines zuverlässigen kleinen Durchschnittsmusters von einigen Grammen vollständig unmöglich ist. Will man den Waschverlust bestimmen, so muss man vielmehr von einem gewogenen Durchschnittsmuster von wenigstens 100—250 g ausgehen und dieses in ganz derselben Weise verarbeiten, wie es in der Technik geschieht, nämlich zwischen zwei kleinen Waschwalzen. Jeder gewaschene Rohkautschuk enthält neben der eigentlichen Kautschuksubstanz noch in wechselnder Menge organische Körper, deren Natur bisher noch wenig aufgeklärt ist und die man als „Kautschukharze" zu bezeichnen pflegt. Je kleiner der Gehalt an diesen Substanzen ist, um so werthvoller ist im Allgemeinen die Kautschuksorte. Die Kautschukharze sind im Gegensatz zur eigentlichen Kautschuksubstanz in Alkohol und in Aceton löslich. Man bestimmt sie daher am einfachsten, indem man 10 g der in kleine Stücke zerschnittenen, gewaschenen und getrockneten Probe im Soxhlet'schen Extraktionsapparat 2—3 Stunden mit Aceton extrahirt, alsdann den ungelösten Kautschuk vom anhaftenden Lösungsmittel im Trockenschrank befreit und den Gewichtsverlust feststellt. Folgende kleine Tabelle enthält den durchschnittlichen Harzgehalt einiger (vorher in der Fabrik gewaschener) wichtiger Kautschuksorten.

Parakautschuk:	1,3 %	Batanga Bälle:	11,4 %
Ceara scraps:	2,1 „	Kassai roth:	3,3 „
I. Rio sheet:	8,3 „	I. Mozambique, Spindeln	3,8 „
Columbia:	5,0 „	I. Java:	3,0 „
Sierra Leone niggers:	5,8 „	III. Borneo:	15,0 „

In der Technik werden dem Kautschuk die Harze nicht entzogen, sondern das harzhaltige Produkt wird direkt verarbeitet. Die Bestimmung des Harzgehaltes erfolgt also nur, um ein Maass für die relative Güte des gereinigten Materials zu erhalten; sie wird bisher von den Fabrikanten — sehr mit Unrecht — nur selten vorgenommen.

Mit diesen wenigen Bestimmungen ist die Analyse des Rohkautschuks, soweit sie bisher möglich geworden ist, eigentlich schon erschöpft, denn es ist noch nicht gelungen, die Kautschuksubstanz, die

zweifellos noch mehrere chemische Individuen enthalten wird, von denen einzelne in jedem Kautschuk vorhanden, andere nur manchen Sorten eigen sein mögen, in diese weiter zu zerlegen.

Der gereinigte Rohkautschuk ist eine amorphe, plastische Substanz vom spec. Gew. 0,92—0,96, lichtgelber bis dunkelbrauner Farbe und grosser, zwischen etwa + 4 und 50° C. sich ziemlich gleichbleibender Elasticität. Unterhalb dieser Temperatur wird er hart, oberhalb derselben aber weich und klebrig; in beiden Fällen wird der ursprüngliche Habitus nur sehr allmählich wieder erreicht. Frische Kautschukflächen haben die Fähigkeit, unter geringem Drucke aneinander zu kleben, so dass die vereinigten Stücke ein Ganzes bilden.

Für die Technik am wichtigsten ist das Verhalten des Kautschuks zu Schwefel, seine Fähigkeit, sich mit Schwefel chemisch zu verbinden, sich zu vulkanisiren. Erhitzt man ihn kürzere Zeit mit verhältnissmässig wenig Schwefel auf Temperaturen von etwa 120—135°, so geht er in den Weichgummi über, dem die Feder- und Zugelasticität des Rohkautschuks in erhöhtem Maasse zu eigen ist, aber nicht nur innerhalb der oben erwähnten engen Temperaturgrenzen, sondern von den niedersten bis zu über 200° liegenden Wärmegraden, bei der die totale Zersetzung des Kautschukmoleküls beginnt. Die Fähigkeit, aneinander zu kleben und äusserer Formveränderung leicht nachzugeben, besitzt der Weichgummi nicht mehr. Behandelt man aber Kautschuk längere Zeit mit grossen Ueberschüssen von Schwefel bei höherer Temperatur (150 bis 160°), so entsteht der Hartgummi (Ebonit), ein harter und spröder Körper, der keine Zug-, sondern nur noch eine gewisse Federelasticität besitzt. Während Rohkautschuk in Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Benzin und ähnlichen Lösungsmitteln mehr oder weniger leicht löslich ist, sind seine Schwefelverbindungen so gut wie völlig unlöslich und überhaupt von chemischen Reagentien nur sehr schwer und nur unter völliger Zersetzung angreifbar.

Die chemische Analyse von reinem Weich- oder Hartgummi, von Gemischen also, die lediglich aus Schwefel und Kautschuk bestehen, beschränkt sich neben einer eventuellen Aschenbestimmung auf die Bestimmung des Gesammt- und des chemisch gebundenen Schwefels, neben dem sich stets grössere Mengen freien Schwefels finden. Da dieser letztere in Aceton sich völlig löst, so kann man ihn auf dieselbe Weise entfernen, wie es oben für die sog. Kautschukharze beschrieben ist. Der Gewichtsverlust nach der Behandlung mit Aceton im Extraktionsapparat ergiebt hier die Summe von Kautschukharzen und freiem Schwefel, die Differenz im Schwefelgehalt von der ursprünglichen und der extrahirten Substanz den freien Schwefel allein. Ueber die Ausführung der Schwefelbestimmung selbst s. den nächsten Abschnitt.

Weichgummi enthält zwischen 2 und 7 % Schwefel in chemischer Bindung, während Hartgummi 25—40 % Schwefel gebunden enthält; es lassen sich indessen auch Zwischenglieder zwischen diesen beiden Grenzen herstellen.

Noch ein anderes Verfahren ist bekannt, um Kautschuk zu vulkanisiren: Schwefelchlorür ($S_2 Cl_2$) hat die Fähigkeit, sich schon in der Kälte momentan mit Kautschuk zu verbinden, und zwar in der Art, dass sowohl der Schwefel als das Chlor in chemische Bindung treten. Da diese Vereinigung, wie gesagt, momentan beim Zusammenbringen erfolgt und da der so entstehende kalt vulkanisirte Kautschuk späteren Formveränderungen ebenso schwer zugänglich ist, wie der heiss vulkanisirte auch, so ist es nur möglich, fertiggeformte Gegenstände zu chlorosulfiren, und da ferner der flüssige Chlorschwefel hierbei nur die Oberflächenschichten anzugreifen, nicht aber tief einzudringen vermag, so können lediglich Gegenstände von geringer Dicke auf diese Weise verarbeitet werden. Es gehören dazu in erster Linie die sog. Patentgummi, d. h. Platten, die aus kompakten Blöcken auf mechanischem Wege geschnitten (nicht gewalzt) sind; aber auch die gewalzten Platten, wasserdichte Stoffe etc. werden grossen Theils kalt vulkanisirt. Charakteristisch für den Patentgummi ist die feine, gleichmässige Riefelung, die von der Einwirkung des Schneidemessers herrührt. Eine andere Art, den Kautschuk zu vulkanisiren, ist unbekannt. Wenn sich oft Angaben darüber finden, dass auch Schwefelmetalle (Goldschwefel, Schwefelalkalien oder gar Schwefelblei) die Vulkanisation zu bewirken vermögen, so beruht das auf einem Irrthum insofern, als lediglich der in diesen Verbindungen eventuell enthaltene freie Schwefel vulkanisirend wirkt, während die Sulfide selbst lediglich als Füll- oder Färbemittel anzusehen sind.

B. Analyse der Kautschukwaaren.

Die Kautschukwaaren, die zu den verschiedensten Gebrauchszwecken sich in Fülle im Handel befinden, bestehen nur in den seltensten Fällen aus reinem vulkanisirten Kautschuk. Sowohl Gründe der Billigkeit, als auch Rücksicht auf die verschiedenen Verwendungsarten haben dazu geführt, die mannigfachsten Beimengungen anorganischer wie organischer Natur den mit solchen leicht zu verknetenden Rohkautschuken beizufügen und so Mischungen herzustellen, die im Werth und in den Eigenschaften innerhalb der weitesten Grenzen variiren.

Kaum eine Verbindung der anorganischen und organischen Chemie ist nicht bereits auf ihre Verwendung für die Zwecke der Kautschukfabrikation geprüft worden, und wenn auch der Gebrauch vieler wieder

rasch verlassen wurde, so sind doch noch eine grosse Menge übrig geblieben, die sich theils häufig, theils vereinzelt in Kautschukwaaren finden. Die wichtigsten derselben sind:

anorganische Füllstoffe.

Bleioxyd	Aluminium	Glas
Mennige	Thonerde	Kaolin
Schwefelblei	Eisenoxyd	Kieselguhr
Bleiweiss	Schwerspath	Thon
Zinkoxyd	Schwefelcalcium	Infusorienerde
Lithopon	Aetzkalk	Talkum
Schwefelzink	Kreide	Asbest
Goldschwefel	Gyps	Glimmer
Zinnober	Magnesia	Schwefel
Messing	Magnesiumkarbonat	

anorganische und organische Farbstoffe;

organische Füllstoffe

weisser Faktis	Asphalt
brauner Faktis	Theer
fette Oele	Kolophonium
Mineralöle	Kienruss
Harzöle	Stärke
Ceresin	Cellulose
Paraffin	Altgummi u. regenerirter Gummi.

Da ausserdem meist eine ganze Reihe dieser so verschiedenartigen und zum Theil selbst wieder komplicirten Verbindungen gleichzeitige Verwendung bei der Herstellung eines Musters finden, so begreift es sich, dass für den Analytiker die Untersuchung der Kautschukwaaren noch immer ein sehr schwieriges und wenig betretenes Feld bildet.

Schreiber dieses hat es versucht, in einer Reihe von Arbeiten die noch vorhandene Lücke wenigstens zum Theil auszufüllen. Dieselben sind zumeist in der Chemiker-Ztg. (Jahrgänge 1892—95) erschienen und sollen im Folgenden nicht mehr einzeln citirt werden. Seither ist auch von einigen anderen Forschern auf diesem Felde gearbeitet worden; diese Arbeiten sind, soweit sie hierher gehören, im Folgenden citirt.

I. Herstellung eines Durchschnittsmusters.

Schon die Fabrikation der Kautschukwaaren, darin bestehend, dass der Rohkautschuk mit Schwefel und den übrigen Zusatzmitteln zusammengeknetet wird, macht es begreiflich, dass die technischen Artikel keineswegs immer ein in sich völlig homogenes Material darstellen. Soll die Analyse deshalb die durchschnittliche Zusammensetzung der

Waaren ergeben, so ist die Herstellung eines sorgfältigen Durchschnittsmusters aus nicht zu kleinen Materialproben erste Bedingung. Für diesen Zweck führe man die letzteren, wenn irgend thunlich, in ein möglichst feines Pulver über. Am einfachsten kann man dasselbe erhalten, wenn man über ein kleines Walzwerk verfügt, wie es oben bei Besprechung der Reinigung des Rohkautschuks erwähnt wurde. Aber auch falls ein solches nicht vorhanden ist, kann man die meisten vulkanisirten Waaren unter Verwendung einer groben Eisenraspel gut zerkleinern. Bei Hartgummiartikeln und bei kompakten Weichgummiwaaren gelingt das sehr leicht, aber auch dünnere Weichgummiplatten, Röhren etc. bieten meist keine Schwierigkeiten, wenn man sie zu dickeren Rollen aufrollt, fest zusammenbindet und nun in der Querrichtung raspelt. Lediglich unvulkanisirte Muster, sehr weiche Patentgummis, Kautschukstoffe u. dergl. lassen sich nicht pulverisiren. Man knetet dieselben, wenn angängig, gut durch, schneidet alsdann Streifen in der Richtung der diagonalen und der Mittellinien heraus und zerschneidet dann weiter in möglichst kleine Würfelchen, die gut gemischt werden.

II. Bestimmung der anorganischen Füllmittel.

1. Aschenbestimmung und qualitative Analyse der mineralischen Bestandtheile. Der Aschengehalt wurde früher als wichtigste Konstante einer jeden Kautschukanalyse angesehen. Natürlich giebt er stets annähernde Werthe für die Summe der vorhandenen anorganischen Bestandtheile. Dennoch können sich immerhin Differenzen von mehreren Procenten ergeben, da bei der Veraschung Karbonate und Sulfate mehr oder weniger weit zersetzt, Oxyde geschwefelt werden und flüchtige Metallverbindungen entweichen. Die trotzdem bei beschwerten Waaren als erste Bestimmung stets auszuführende Veraschung kann daher nicht als absolut maassgebend angesehen werden; sie dient indessen einerseits zur Kontrole der anorganischen Einzelbestimmungen, andrerseits ist sie nothwendig für die später zu besprechende Berechnung des Faktisgehalts.

Man glüht zu ihrer Ausführung 0,5 g der Probe in einem flachen Porzellanschälchen von ca. 5 cm Durchmesser mit einem einfachen Bunsenbrenner bei nicht zu hoher Temperatur, bis alle Kohlentheilchen verschwunden sind, wiegt und benutzt die Asche zur Ausführung der qualitativen Untersuchung nach dem üblichen Analysengang. — Bei unbeschwerten Kautschukwaaren ergiebt dagegen die Aschenbestimmung den genauen Gehalt an mineralischen Verunreinigungen, die selbst bei gut gewaschenen Rohkautschuken mehrere Zehntel Procente, ja bei einzelnen Sorten mehrere ganze Procente zu betragen pflegen.

2. Quantitative Bestimmung des Gesammtschwefels und der mineralischen Einzelbestandtheile[1]). Man wiegt 1 g der zu analysirenden Probe ab. Inzwischen hat man ein kleines, aussen unglasirtes Porzellanschälchen von 6 cm Durchmesser und 30 ccm Inhalt mit einem Glasstäbchen versehen, zu einem Drittel mit concentrirter reiner Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 beschickt und auf dem Wasserbade angewärmt. Man trägt nun ein wenig der abgewogenen Substanz ein, bedeckt mit einem Uhrglas und erwärmt weiter, bis lebhafte Entwicklung von rothen Dämpfen den Anfang der Zersetzung anzeigt. Jetzt fährt man mit dem allmählichen Eintragen der Substanz unter jeweiliger Lüftung des Uhrglases in der Art fort, dass die Reaktion weder aufhört, noch zu stürmisch wird, indem man das Schälchen je nachdem entweder auf dem heissen Wasserbade belässt oder auch abhebt. Man hat so die Regulirung des Processes ganz in der Hand. Ist alle Substanz eingetragen, so erhitzt man noch einige Zeit bei bedecktem Schälchen weiter, bis die Substanz völlig zergangen ist und die Entwicklung rother Dämpfe nachlässt. Alsdann nimmt man das Uhrglas ab, wischt es sorgfältig mit kleinen Schnitzelchen Filtrirpapier ab, die man in die Säure fallen lässt, und dampft nun bis zur Syrupskonsistenz ein, fügt dann nochmals etwa ebenso viel Salpetersäure hinzu, wie zu Anfang und dampft ein zweites Mal ein, was in allen Fällen genügt. Ist die Salpetersäure möglichst vollkommen verjagt, so verrührt man den Syrup in der Wärme sorgfältig mit einem feinpulvrigen Sodasalpetergemisch (5 : 3) zu einem anscheinend trocknen Pulver, überstreut mit dem Schmelzgemisch, von dem im Ganzen etwa 5 g zur Anwendung kommen, und belässt nöthigenfalls noch auf dem Wasserbad, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Es kommt dann der zweite Theil der Operation, die Schmelze, die im Anfang sehr vorsichtig und unter ganz allmählicher Steigerung der Temperatur vorgenommen werden muss, wenn man plötzliche Verpuffungen vermeiden will. Man setzt hierzu das Schmelzschälchen etwa 5 cm über eine ganz kleine Bunsenflamme, die dann langsam höher geschraubt wird, und überdeckt das erstere noch mit einem zweiten Schälchen derselben Form (Hohlseite nach unten). Wird die Verpuffung dann doch einmal eine heftigere, so bleiben weggeschleuderte Theilchen in der Deckschale, wo sie später für sich mit Sodasalpeter geschmolzen werden. Unter normalen Verhältnissen aber schwärzt sich die Masse allmählich an den Rändern und kann dann kräftiger geschmolzen werden, während in der Deckschale sich nur braune, schwefelfreie Destillationsprodukte festsetzen. Dauer der Schmelze, die man gegen Schluss nach Abnahme der Deckschale durch

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 802.

Rühren des mit der Tiegelzange gefassten Glasstäbchens beschleunigt, 1—1½ Stunden. Bei einiger Uebung kann man, wie gesagt, das unliebsame Verpuffen gänzlich vermeiden. Bedingungen sind ausser dem langsamen Steigern der Temperatur sorgfältig hergestellte Sodasalpetergemische, die keine Salpeterkrystalle umschliessen, und gutes Verrühren des nie ganz säurefreien Syrups mit diesem Gemenge[1]). Die Schälchen halten bei regulärem Gang und nicht zu plötzlichem Erkalten eine ganze Reihe von Operationen aus, während sie bei plötzlichem Verpuffen meist daraufgehen; ihr Preis ist übrigens ein minimaler (15 Pf.). Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit kochendem Wasser behandelt und filtrirt. Es geht dabei der Gesammtschwefel als schwefelsaures Alkali ins Filtrat, während man auf dem Filter sämmtliche Metalle in Form von Oxyden oder Karbonaten hat.

Nur falls grössere Mengen Kieselsäure vorhanden sind, worüber die qualitative Analyse der Asche bereits Auskunft gegeben hat, kann ein Theil derselben gelöst sein. Man dampft alsdann das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat zur Trockne, macht so die Kieselsäure in bekannter Weise unlöslich und filtrirt ein zweites Mal. Im Filtrat befindet sich jetzt der gesammte Schwefel in Form von Schwefelsäure; er wird in üblicher Art als schwefelsaurer Baryt gefällt und bestimmt. Da ziemlich viel Nitrate zugegen sind, darf man nicht versäumen, das gefällte Baryumsulfat zur Entfernung von etwa mitgefallenem Baryumnitrat mit heisser Salzsäure auszuwaschen. Bei Hartgummiwaaren oder bei Weichgummiwaaren, die mit grossen Mengen von Sulfaten beschwert sind, empfiehlt es sich, nur einen aliquoten Theil des Filtrats zur Schwefelbestimmung zu benutzen.

Auf den Filtern gesammelt hat man, wie bereits erwähnt, alle in den Kautschukwaaren vorhandenen mineralischen Bestandtheile in Form der Oxyde oder Karbonate, also in leicht löslichem Zustand[2]). Man

[1]) Diese Methode, in einer Behandlung mit starker Salpetersäure und darauf folgender alkalischer Schmelze bestehend, ist in meinem Laboratorium vielfach zur Bestimmung von Schwefel in organischen Substanzen aller möglichen Klassen verwendet worden und hat sich stets als zuverlässig erwiesen. Ich kann dieselbe als bequemste technische Methode unbedingt empfehlen. Nur für leicht flüchtige organische Verbindungen, wie für schwefelhaltige Leuchtöle etc. ist sie in dieser Form nicht brauchbar. Neben dieser Methode ist lediglich diejenige von Carius (Erhitzen mit Salpetersäure im Rohr) allgemein brauchbar. Dieselbe ist aber für technische Bestimmungen weit umständlicher und penibler als die hier empfohlene.

[2]) Sehr geringe Mengen Blei, Kalk und Antimon wurden mitunter im alkalischen Filtrat der Schmelze gefunden. Ihre Vernachlässigung führt keine irgendwie ins Gewicht fallende Ungenauigkeit herbei, höchstens empfiehlt es sich, in der Mutterlauge von der S-bestimmung in Lösung gegangenes Antimon mit H_2S zu fällen.

wäscht die Filter daher direkt mit heisser verdünnter Salzsäure aus, wobei die Kieselsäure allein ungelöst zurückbleibt, und verwendet die salzsaure Lösung zur quantitativen Bestimmung der übrigen Metalloxyde nach den allgemein bekannten Methoden.

Einzig Quecksilberverbindungen würden bei dieser Art des Arbeitens verloren gehen. Da Zinnober in feineren rothen Gummiwaaren nicht selten vorkommt — so in fast allen Zahngummis, in dem hartgummiartigen Stabilit und vielen anderen rothen Gummiwaaren —, so muss man hier die Schmelze vermeiden und die Quecksilberbestimmung in einer gesonderten Probe vornehmen, in der man die Zersetzung lediglich mit Salpetersäure bewirkt unter schliesslicher Beigabe von etwas Salzsäure, und nach dem Verdampfen der überschüssigen Säure direkt mit Wasser verdünnt, filtrirt und das Metall mit Schwefelwasserstoff fällt.

3. Kohlensäure. Zu den häufigsten Beschwerungen der Gummiwaaren gehören Karbonate, vor Allem Kreide, aber auch Blei-, Zink- und Magnesiumkarbonat. Da neben diesen auch die entsprechenden Oxyde zum Füllen verwendet werden, so muss eine direkte Kohlensäurebestimmung häufig ausgeführt werden. Man benutzt hierzu am besten den bekannten Geissler'schen Apparat, in dem man 1 g der Probe mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die Kohlensäure durch den Gewichtsverlust bestimmt. Da auf diese Weise aus Sulfiden (Bleisulfid, Goldschwefel etc.) Schwefelwasserstoff entweichen könnte, so empfiehlt es sich, die Substanz mit Kupfersulfatlösung zu überschichten statt, wie sonst vorgeschrieben, mit Wasser. Lässt man nunmehr die Salzsäure eintreten, so wird aller etwa entstehende Schwefelwasserstoff von der Kupferlauge gebunden. Die Resultate sind recht genaue, aber nur da, wo ein fein zerriebenes Kautschukmuster zur Verfügung steht. Bei unvulkanisirten Mustern und überall da, wo geschnittene Stückchen und kein Pulver zur Analyse vorliegen, versagt die Methode, da die Salzsäure nicht im Stande ist, in das Innere der noch so klein geschnittenen Stückchen einzudringen. In diesem Fall wurde nach dem von C. O. Weber (Chemzg. 1894, 1065) angegebenen Verfahren das Kautschukmuster zuerst durch Kochen mit Nitrobenzol vom Kautschuk ganz oder doch zum grössten Theil befreit und nach dem Auswaschen, Trocknen und Wägen in einem aliquoten Theil der jetzt zergangenen und fein pulvrig gewordenen Substanz nach der oben angegebenen Methode die Kohlensäure bestimmt.

4. An Metalle gebundener Schwefel. In anorganischer Bindung kann Schwefel vorhanden sein:

a) in Form von Sulfiden. Dieselben lassen sich durch Auskochen der Substanz mit Salzsäure bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruchs zersetzen. Man filtrirt hierauf, wäscht mit Wasser

aus, trocknet, wiegt und bestimmt den Schwefel der so erhaltenen Substanz. Der Sulfidschwefel ergiebt sich aus der Differenz vom Gesammtschwefel. Diese Bestimmung erübrigt sich aber in vielen Fällen. Enthalten die Waaren Bleisulfid, so ist dieses kaum je als solches denselben beigemischt worden, vielmehr ist dasselbe zumeist aus Bleioxyden, die für dunkle Gummiwaaren häufige Verwendung finden, erst im Laufe der Vulkanisation entstanden[1]). In diesem Fall gehört also der an Blei gebundene Schwefel dem „Vulkanisationsschwefel" an. Ist Goldschwefel (Schwefelantimon) verwendet, was bei den meisten rothen Gummiwaaren der Fall ist, so kann man dessen Schwefelgehalt aus dem Antimongehalt berechnen unter der annähernd stets zutreffenden Annahme, dass der technische Goldschwefel die mittlere Zusammensetzung Sb_2S_4 zeigt. Wurde schliesslich Quecksilber gefunden, so ist dies stets in Form von Zinnober HgS vorhanden; auch hier lässt sich also der Sulfidschwefel einfacher berechnen als direkt bestimmen.

b) in Form von Sulfaten. Von Sulfaten kommen eigentlich nur Baryum- und Calciumsulfat als Beschwerungsmittel von Kautschukwaaren vor. Wurden Baryumverbindungen gefunden und erhält man beim Auskochen einer Probe der Substanz mit verdünnter Salzsäure keinen Baryt in Lösung, so ist derselbe in Sulfatform vorhanden; der zugehörige Schwefel lässt sich mithin aus dem Baryumgehalt berechnen. Die an Calcium gebundene Schwefelsäure bestimmt man durch Auskochen einer gewogenen Probe mit Salzsäure und Fällen der Schwefelsäure im Filtrat als Baryumsulfat.

III. Bestimmung der löslichen organischen Füllmittel. Die Kautschuksurrogate (Faktis).

Von den organischen Beschwerungsmitteln der Gummiwaaren spielen die weitaus bedeutendste Rolle die sog. Kautschuk(Oel-)surrogate oder Faktis. Da für die analytische Bestimmung derselben eine nähere Kenntniss dieser eigenthümlichen Verbindungen unumgänglich ist, sei hier eine kurze Charakteristik derselben vorangestellt.

Man benutzt zwei Sorten von Surrogaten, die sog. weissen Faktis und die braunen oder schwarzen. Die ersteren, von hellgelber bis rein weisser Farbe, sind lockere, krümlige, elastische Massen, die beim Behandeln von fetten Oelen, vor Allem Rüböl, mit Schwefelchlorür (Einfachchlorschwefel) erhalten werden. Wie Schwefelchlorür den Kautschuk

[1]) Blei ist das einzige Metall, dessen Oxyde bei der Vulkanisationstemperatur durch Schwefel in Sulfid umgesetzt werden.

in der Art zu vulkanisiren vermag, dass er sich demselben direkt anlagert, so sind auch die weissen Faktis als Additionsprodukte der fetten Oele resp. der in diesen vorwiegend vorhandenen ungesättigten Glyceride mit Chlorschwefel zu betrachten. Sie enthalten 6—8 % Schwefel und etwa ebenso viel Chlor und sind in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Behandelt man sie indessen mit alkoholischem Kali oder Natron in der Kälte oder Wärme, so verhalten sie sich genau wie alle Glyceride; sie lösen sich auf unter Bildung wasserlöslicher Seifen. Bei dieser Verseifung wird zugleich das Chlor fast quantitativ abgespalten, während der Schwefelgehalt der mit Säure fällbaren Fettsäuren etwa ebenso hoch liegt, wie derjenige des ursprünglichen Faktis. Das Chlor ist überhaupt in ihnen äusserst labil. Auch beim heissen Vulkanisiren von Gummiwaaren, die weissen Faktis enthalten, wird es zum grössten Theil, wohl in Form von Salzsäure, abgespalten.

Im Gegensatz zu diesen Verbindungen enthalten die braunen und schwarzen Faktis kein Chlor. Sie werden durch Behandeln von fetten Oelen — ursprünglichen oder oxydirten — mit Schwefel bei höherer Temperatur hergestellt, sind also dem heiss vulkanisirten Kautschuk zu vergleichen, wie es die weissen Faktis dem kalt vulkanisirten sind. Sie kommen zumeist in Form von roth- bis gelbbraunen, ziemlich elastischen Platten oder Stücken, aber auch als gemahlenes Pulver in den Handel und zeigen einen stark wechselnden Schwefelgehalt. Neben Mustern mit 15—18 % Schwefel kommen auch solche mit 4—6 % vor. Auch diese übrigens kaum löslichen Körper lösen sich unter Bildung geschwefelter fettsaurer Salze in alkoholischem Alkali. Nicht alle im Handel befindlichen Faktis bestehen aber lediglich aus chlorosulfirten, sulfirten oder oxydirten fetten Oelen. Viele Sorten enthalten noch anorganische Bestandtheile, andere wieder unverseifbare (Mineral-) Oele.

Die Analyse der Faktis geschieht vermittels derselben Methoden, die in der Kautschukanalyse üblich sind, und beschränkt sich zumeist auf die Bestimmung der Asche, des Schwefels und des Chlors. Bei der Bestimmung des Faktisgehalts von Kautschukwaaren kann dieser natürlich nur insoweit Berücksichtigung finden, als der Gehalt an Glyceriden in Frage kommt. Anorganische Bestandtheile oder Mineralöle werden als solche bestimmt, ohne dass eine Entscheidung darüber zu treffen ist, ob sie etwa als Beimischungen der Surrogate den Waaren einverleibt wurden, oder ob sie zum Recept der „Gummimischung" gehören.

1. Qualitative Prüfung auf Faktis. Zur qualitativen wie zur quantitativen Bestimmung der Faktis in Kautschukmischungen dient deren Löslichkeit in alkoholischem Alkali. Um die Gegenwart der

Surrogate zu konstatiren, kocht man 1—2 g des Kautschukpulvers mit circa 20 ccm alkoholischer Natron- oder Kalilauge (3—4%-ig) ½ Stunde, dampft den Alkohol weg, nimmt mit heissem Wasser auf und filtrirt. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und mit Aether geschüttelt. Dabei färbt sich dieser bei Gegenwart von weissem Faktis stark gelb, von braunem Faktis intensiv braunroth. Eine geringe Färbung tritt aber stets auf, theils durch Aufnahme von Schwefel, theils in Folge der Anwesenheit färbender Verunreinigungen im alkoholischen Alkali. Man hebt die Aetherschicht ab und verdunstet sie in einer kleinen Schale. Nur bei Gegenwart von Faktis hinterbleibt hierbei eine irgend ins Gewicht fallende Menge eines braunen Oels, das — im Gegensatz von etwa gelöstem Schwefel — in kaltem Alkohol leicht löslich ist. — Um zwischen weissem und braunem Faktis zu unterscheiden, verschmilzt man eine Probe des Kautschukmusters mit Soda-Salpeter. Die Anwesenheit von Chlor in der Schmelze zeigt das weisse Surrogat an. Wie oben erwähnt, verliert dasselbe allerdings während der Vulkanisation die Hauptmenge seines Chlors. Es ist aber immer noch etwas davon vorhanden und damit die sichere Erkennung ermöglicht. Um Irrthümer zu vermeiden, überzeuge man sich aber zuvor, dass der zur Schmelze verwendete Salpeter chlor- und vor Allem auch chloratfrei sei! Es wird hierzu eine Probe des Soda-Salpetergemisches stark geglüht und hierauf auf die etwaige Anwesenheit von Chlor geprüft.

Bei kalt (mit Schwefelchlorür) vulkanisirten Kautschukwaaren lässt sich aus der Anwesenheit von Chlor natürlich nicht auf diejenige von weissem Faktis schliessen. Hier giebt die quantitative Schwefel- und Chlorbestimmung die Entscheidung, ob weisser oder brauner Faktis verwendet wurde; chlorosulfirter Kautschuk enthält ebenso wie der weisse Faktis etwa gleich viel Chlor und Schwefel, brauner Faktis dagegen neben viel Schwefel kein Chlor.

2. Quantitative Bestimmung von Faktis, fetten Oelen und gebundenem Schwefel. Auch die quantitative Faktisbestimmung beruht auf einer Behandlung mit alkoholischer Alkalilauge. Man verfährt folgendermaassen:

5 g des Kautschukmusters werden in einem Kölbchen mit etwa 30 ccm alkoholischer ½ N.-Natronlauge versetzt und im Wasserbad 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit destillirt man den Alkohol ab, versetzt mit kochendem Wasser, filtrirt und wäscht die ungelöst gebliebene Kautschukmasse, zweckmässig unter Drücken mit einem Pistill oder mit Hülfe der Saugpumpe, so lange mit kochendem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirt. Alsdann bringt man den Rückstand vom Filter auf ein flaches gewogenes Uhrglas und trocknet ihn im Trockenschrank bei 100—105° bis zur Gewichts-

konstanz[1]). Die Entfernung vom feuchten Filter gelingt zumeist sehr leicht. Sollten aber Theile der Beschwerungsmittel sich vom Kautschuk getrennt haben und auf dem Filter zurückbleiben, so trocknet man dieses für sich und staubt später mit einem weichen Pinsel die anhaftenden Theile ab. Die so erhaltene und gewogene Substanz wird dann zur Bestimmung der unverseifbaren Oele sofort mit Aether gewaschen (s. unter 6) und wieder gewogen.

Bei der Behandlung mit Alkali gehen in Lösung: a) Faktis und fette Oele. Letztere werden Weichgummiwaaren als solche kaum je zugefügt. Dagegen verwendet man für Hartgummimischungen niemals weissen, häufiger schon braunen Faktis, zumeist aber fette Oele, wie Rüb- und Cottonöl, die bei der hohen Vulkanisationstemperatur, die für Hartvulkanisation nöthig ist, sich nachträglich schwefeln. b) Der freie Schwefel. Wir haben oben bereits eine Methode kennen gelernt, um den freien vom gebundenen Schwefel zu trennen, die Extraktion mit Aceton. Diese Methode ist bei Gegenwart von Faktis in Kautschukwaaren nicht anwendbar, da alle Surrogate wechselnde Mengen in Aceton löslicher Substanzen enthalten. Da aber auch alkoholisches Alkali freien Schwefel leicht löst, ohne den an Kautschuk gebundenen anzugreifen, so wird durch diese Methode ebenfalls eine Trennung beider bewirkt und im Rückstand der Alkalibehandlung befindet sich der an Kautschuk gebundene und eventuell der in Form von Sulfaten, Sulfiden etc. vorhandene Schwefel, im Filtrat der freie sowie der in dem Faktis vorhandene. Zur Berechnung des Faktisgehalts muss mithin auch noch eine Schwefelbestimmung mit 1 g des Rückstands nach der oben beschriebenen Methode ausgeführt werden. c) Theile des Kautschuks. Die im Kautschuk vorhandenen natürlichen Harze sind in alkoholischer Natronlauge ebenfalls löslich. Destillirt man dagegen den Alkohol ab und nimmt mit Wasser auf, so bleibt der grösste Theil derselben unlöslich zurück. Immerhin gehen aber kleine Theile der Kautschuksubstanz dennoch in Lösung. Ihre Menge beträgt im Durchschnitt vieler Bestimmungen $2^1/_2$ % von der Kautschuksubstanz, was bei der späteren Berechnung des Faktisgehalts berücksichtigt werden muss. d) Anorganische Bestandtheile. Viele Beschwerungsmittel von Kautschukwaaren, wie Goldschwefel, Zinkoxyd, Calciumsulfat werden durch die Alkalilauge verändert, umgesetzt oder gelöst. Um aus der Gewichtsabnahme bei der Alkalibehandlung daher den Faktisgehalt zu berechnen, muss man sich von den Veränderungen der Aschenbestandtheile unabhängig machen.

[1]) Sobald die Masse trocken geworden ist, pflegt sie — durch Sauerstoffaufnahme — langsam an Gewicht zuzunehmen. Ein zu langes Trocknen ist daher zu vermeiden.

Man verascht deshalb $^1/_2$ g des alkaliunlöslichen Rückstandes und zieht die Differenz des ursprünglichen und des hierbei gefundenen und auf die ursprüngliche Substanz berechneten Aschengehalts in Betracht.

Um mithin den Procentgehalt an Faktis einerseits und an Kautschuk und unlöslicher organischer Substanz andrerseits aus der experimentell gefundenen Gewichtsabnahme bei der Alkalibehandlung berechnen zu können, müssen folgende Werthe bekannt sein:

α) der Procentgehalt an Gesammtschwefel,

β) der Procentgehalt an Gesammtasche,

γ) der Procentgehalt der in Natronlauge unlöslichen Substanz,

δ) der Schwefelgehalt derselben (in Procenten der ursprünglichen Substanz berechnet),

ε) die Asche derselben (in Procenten der ursprünglichen Substanz berechnet).

Aus diesen Zahlen findet man dann den Procentgehalt x an Kautschuk (+ anderer unlöslicher organischer Substanz) und den Procentgehalt y an gelöster Fettsäure aus Faktis und aus fetten Oelen durch die Gleichungen:

$\frac{2{,}5\,x^{1})}{100} + y = 100 - \gamma + (\varepsilon - \beta) - (\alpha - \delta)$ und $x + y = 100 - (\alpha + \beta)$

die sich auflösen lassen zu

$$x = \frac{100}{97{,}5}(\gamma - \delta - \varepsilon),$$

$$y = 100 - (\alpha + \beta + x).$$

Von dem gefundenen Gehalt x an Kautschuk sind noch die nach 6 bei der Aetherwaschung bestimmte Menge an unverseifbaren Oelen, sowie andere unlösliche organische Füllmittel (Asphalt, Cellulose etc.) in Abzug zu bringen. Um schliesslich den an die Faktis-Fettsäure gebundenen Schwefel annähernd zu bestimmen (die Differenz $\alpha - \delta$ ergiebt die Summe des freien und des hierher gehörigen Schwefels) muss man noch bestimmen:

ζ) den Schwefelgehalt der in Lösung gegangenen Fettsäuren.

Für diese Bestimmung, die aber nur bei sehr ausführlichen Kautschukanalysen von Belang ist, säuert man das wässrig alkalische Filtrat der Faktisbestimmung mit verdünnter Salzsäure an, extrahirt mit Aether die geschwefelte Fettsäure (und etwas freien Schwefel), verjagt den Aether, nimmt mit kaltem Alkohol auf, filtrirt, verdunstet den Alkohol, trocknet, wiegt die zurückbleibende Fettsäure und bestimmt deren Schwefelgehalt ebenfalls nach der oben beschriebenen Methode. Da der Schwefelgehalt der Faktis-Fettsäuren annähernd

[1]) Der oben zu 2,5 % angegebene Faktor für gelösten Kautschuk.

ebenso gross ist, wie derjenige der Faktis selbst, so kann aus der so gefundenen Zahl der den letzteren zukommende Schwefelantheil mit genügender Genauigkeit bestimmt werden. Aus den unter 2 besprochenen Bestimmungen lassen sich also berechnen: der Gehalt an Kautschuk (+ unlöslicher organischer Substanz), an Faktis und verseifbaren Oelen, an gebundenem und an freiem Schwefel.

3. Faktisbestimmung in unvulkanisirten Kautschukmischungen. Während das Verfahren der Faktisbestimmung sich bei der Analyse von vulkanisirten, verbrauchsfertigen Kautschukwaaren stets bewährt und auch unvulkanisirte Patentgummiplatten ohne Anstand sich so analysiren lassen, erhält man bei der Untersuchung von gewalzten unvulkanisirten Mischungen aus Faktis und weichen Gummisorten völlig ungenügende Resultate, da trotz 4stündigem Kochen der Muster mit alkoholischer Natronlauge nur ein Theil des vorhandenen Faktis herausgelöst wird.

Der Grund ist ein mechanischer: die dicke unvulkanisirte Masse macht das völlige Auslaugen der im Innern befindlichen Surrogate unmöglich. Man verfährt in diesen Fällen wie folgt[1]):

5 g der Substanz werden in einem Erlenmeyerkolben mit 25 ccm Benzol übergossen, 1 Stunde am Rückflusskühler im siedenden Wasserbad erhitzt und dann über Nacht stehen gelassen. Die Masse hat sich jetzt in einen dicken Kautschukleim verwandelt, der dem Angriff des Alkali kein Hinderniss mehr entgegensetzt. Demgemäss werden am nächsten Morgen 25 ccm alkoholisches $^1/_2$N.-Alkali zugesetzt und 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Alsdann wird der Alkohol und das Benzol auf dem Wasserbad völlig abdestillirt und die zurückbleibende Masse mit heissem Wasser in eine grössere Schale gebracht. Hier wird sie zuerst mehrere Male mit Wasser ausgekocht und die alkalische Lösung abgegossen; ein Filtriren erübrigt sich, da der rückständige Kautschuk zu einem Stück zusammenklebt. Hierauf wäscht man den Kautschuk unter kräftigem Kneten mit einem Pistill immer wieder mit kochendem Wasser, bis schliesslich die alkalische Reaktion völlig verschwunden ist, trocknet bei 100° zum konstanten Gewicht und wiegt.

4. Modifikation der Methoden sub 2 und 3. Bei aschereichen und faktisarmen Kautschukwaaren birgt der sub 2 geschilderte Analysengang immerhin einige Unsicherheiten in sich. Einestheils ist die Gesammtabnahme durch Alkali eine verhältnissmässig so geringe, dass kleine Versuchsfehler übermässig ins Gesicht fallen, andrerseits ergiebt die Differenz der Aschenbestimmung in der ursprünglichen und in der extrahirten Substanz nicht immer ganz zuverlässige Zahlen. Besonders

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, 802.

ist dies der Fall, wenn Sulfate oder Sulfide zugegen sind. Alsdann wird ein Theil des auf diese fallenden Schwefels durch das Alkali gelöst und mithin fälschlich auf Rechnung des freien und des Faktisschwefels gesetzt. Um diese Fehlerquelle zu umgehen, empfiehlt es sich, bei aschereichen Waaren stets folgendermaassen zu verfahren:

5 g Substanz werden mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, abfiltrirt und die Operation so oft wiederholt, als noch anorganische Antheile in Lösung gehen. Schliesslich wird mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Erst die so von der Hauptmenge der löslichen anorganischen Bestandtheile befreite Substanz wird dann nach 2. resp. 3. weiterbehandelt. In ihr ist dann der Gehalt an Surrogaten bedeutend angereichert und es ist nicht zu befürchten, dass die Alkalibehandlung den noch bleibenden geringen Aschengehalt weiter modificirt.

5. Bestimmung von Chlor. Chlor ist in Kautschukwaaren lediglich in organischer Bindung vorhanden. Bei unvulkanisirten Waaren weist ein Chlorgehalt auf die Anwesenheit von weissem Faktis hin. Da dieser 6—8 % Chlor enthält, lässt sich der ungefähre Faktisgehalt hier schon aus der gefundenen Chlormenge annähernd bestimmen. Bei heiss vulkanisirten Waaren deutet ein Chlorgehalt ebenfalls auf weissen Faktis, denn Chloride kommen in Gummiwaaren nicht vor. Wie aber bereits erwähnt, geht bei der Heissvulkanisation das meiste Chlor der Surrogate verloren, so dass die dann noch vorhandene Menge nicht auf die Grösse des Faktisgehalts schliessen lässt. Bei kalt vulkanisirten surrogatfreien Waaren ergiebt sich aus dem Chlorgehalt die Menge des chemisch gebundenen Chlorschwefels, da dieser sich, wie oben dargelegt ist, dem Kautschukmolekül glatt anaddirt. Sind zugleich in diesen Waaren Surrogate nachgewiesen, so kann ein Theil des Chlors dem weissen Faktis angehören. In diesem Fall sind ebenfalls Chlor und Schwefel in etwa äquivalenter Menge vorhanden, während die Anwesenheit von braunem Faktis bedingen würde, dass wesentlich mehr Schwefel als Chlor vorhanden wäre. Um in kalt vulkanisirten Mischungen von Kautschuk und weissem Faktis annähernd zu bestimmen, wie viel vom Chlor jedem dieser beiden Bestandtheile zukommt, kann man aus dem nach 2 bestimmten Gehalt an mit Kautschuk verbundenem (unlöslichem) Schwefel den äquivalenten Chlorgehalt berechnen, der auf das Vulkanisirungsmittel fällt, während der Rest dem Faktis angehört.

Zur quantitativen Chlorbestimmung wird die Substanz (1 g) vorsichtig mit Soda-Salpetergemisch verschmolzen. Ein Verlust an Halogen ist dabei nicht zu befürchten. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, filtrirt, mit Salpetersäure angesäuert, mit einem Ueberschuss von Silbernitrat versetzt und nun entweder dieser Ueberschuss nach Volhard mit $^1/_{10}$ N.-Rhodanlösung zurücktitrirt oder aber das ausgefällte Chlorsilber

gewichtsanalytisch bestimmt. Man überzeuge sich vorher stets, dass das angewendete Soda-Salpetergemisch nicht nur chlor-, sondern auch chloratfrei sei, dass also eine Probe desselben auch nach längerem Schmelzen keine Chlorreaktion zeigt.

6. Bestimmung der unverseifbaren Oele. (Mineral- und Harzöle, Ceresin, Paraffin.)

a) In vulkanisirten Mischungen. Die Gegenwart unverseifbarer Oele (Mineral-, Harzöle, Paraffin u. s. w.) in Kautschukwaaren ist eine recht häufige. Nicht nur werden diese vom Fabrikanten oft zugesetzt, um das Durchkneten der unvulkanisirten Mischungen zu erleichtern, auch gewisse Faktissorten, sowie alle sog. regenerirten und entvulkanisirten (aufgearbeiteten) Kautschuke enthalten solche. Ihre Bestimmung schliesst sich an diejenige der in alkoholischer Natronlauge löslichen Faktis eng an. Hat man das Muster nach den früheren Angaben mit Alkali behandelt, getrocknet und gewogen, so knetet man es im Mörser oder in einer Schale direkt mit Aether wiederholt aus, der alle unverseifbaren Oele leicht und vollkommen aufnimmt. Man giesst die Lösung einfach ab — die Kautschukmasse bröckelt nicht ab — und setzt das Auskneten so lange fort, als sich der Aether noch gelb färbt. Alsdann trocknet man die Kautschukmasse kurze Zeit, wägt und setzt den Gewichtsverlust als „unverseifbares Oel" in Rechnung. Erst mit der so von diesem befreiten Substanz nimmt man alsdann die Bestimmung der Asche und des gebundenen Schwefels vor, die für die Berechnung des Faktisgehalts noch erforderlich sind (s. unter III, 2). Bei Gegenwart von Asphalt und Pech (in schwarzen Waaren) wird die Bestimmung ungenau, da Aether einen Theil dieser Bestandtheile löst. Es kann alsdann nur die Summe von unverseifbaren Oelen und Asphalt (aus 6a und 7 bestimmt) angegeben werden.

b) In unvulkanisirten Mischungen[1]). Da Kautschuk mit Aether aufquillt und sich zum Theil löst, so muss das Verfahren sub a) für diese Fälle ebenfalls abgeändert werden. Da zudem der von Faktis (nach III, 3) befreite unvulkanisirte Kautschuk sich, wenn zugleich unverseifbares Oel vorhanden ist, beim Trocknen leicht verschmiert und schwer direkt zur Wägung zu bringen ist, so empfiehlt es sich, in diesem Fall nicht den Gewichtsverlust, sondern das in Lösung gehende unverseifbare Oel direkt zu wiegen.

Man verfährt wie folgt: Die nach III 3 erhaltene, ausgekochte und noch feuchte Kautschukmasse wird entweder über Nacht an der Luft liegen gelassen oder mit einem weichen Tuch oberflächlich sorgfältig abgewischt und dann, noch feucht und ungewogen, in einer Papier-

[1]) nicht publicirte Abänderung.

hülse im Soxhlet-Apparat mit heissem Aceton extrahirt. Das Lösungsmittel entzieht in 3—4 Stunden nicht nur das anhaftende Wasser, sondern auch die unverseifbaren Oele, und die ungelöst bleibende, nun nicht mehr klebrige Kautschukmasse kann nach einigem Trocknen im Trockenschrank zur Wägung kommen.

Aus der im Kolben verbleibenden wässrigen Acetonlösung wird das Lösungsmittel abdestillirt, der Rückstand mit Hülfe von etwas Petroläther in einen kleinen Scheidetrichter gebracht und die petrolätherische Schicht nach quantitativer Abscheidung des untenstehenden Wassers in einem gewogenen kleinen Becherglas verdunstet. Der Rückstand wird bei 100° zum konstanten Gewicht getrocknet, gewogen und als „unverseifbares Oel" in Rechnung gestellt.

7. Bestimmung von Asphalt und Theer. 1 g der vom Faktis, verseifbaren und unverseifbaren Oelen befreiten, getrockneten und gewogenen Substanz wird in einem kleinen Becherglas mit 30 ccm Nitrobenzol übergossen und unter öfterem Umschütteln 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Alsdann giebt man das Ganze auf ein Filter, drückt hier den Kautschuk gut mit einem Pistill aus und wäscht mit weiteren 30 ccm des Lösungsmittels unter jeweiligem Ausdrücken gut aus. Alsdann wäscht man mittels Aether das noch anhaftende Nitrobenzol sorgfältig weg, trocknet und wägt. Der Gewichtsverlust bedeutet den Gehalt an Asphalt, vorkommendenfalls ausschliesslich des des schon von Aether extrahirten Theils (s. unter 6a). Da reiner Kautschuk nicht ganz unlöslich in Nitrobenzol ist, so bringt man durchschnittlich $1^1/_2$ % der vorhandenen Kautschuksubstanz als Löslichkeitsziffer für denselben in Abzug.

8. Bestimmung von Kolophonium. Harze scheinen als Zusätze zu Kautschukwaaren nur selten verwendet zu werden. Wo dieses der Fall ist, dürfte ihre Bestimmung auf grosse Schwierigkeiten stossen, da sie ganz oder zum Theil alkalilöslich sind und Methoden zur Trennung vom Faktis bisher fehlen. Schreiber dieses hat bisher von Harzen lediglich Kolophonium in Kautschukwaaren getroffen (z. B. im sog. Okonit, einem Isolationsmaterial, ähnlichen „Kabelwachsen" und in einigen Radreifenkitten, Adhäsionsfetten etc.). Die annähernd genaue Bestimmung gelang hier durch Extraktion mit 70 %-igem Alkohol und Bestimmung der Säurezahl im alkoholischen Extrakt (s. Band III, S. 120) unter Annahme der mittleren Säurezahl 162 für Kolophonium.

9. Bestimmung der Kautschuksubstanz. Nachdem im Abschnitt I die Bestimmung der mineralischen Einzelbestandtheile des Gesammt- und des anorganisch gebundenen Schwefels besprochen wurde, ist in den folgenden Abschnitten dargelegt worden, wie den Kautschukwaaren nach einander entzogen und einzeln bestimmt werden: die

Kautschuksurrogate, freier Schwefel, fette und unverseifbare Oele, Harze und Asphalt, so dass neben etwaigen unlöslichen mineralischen Bestandtheilen nur noch die Kautschuksubstanz selber zurückbleibt, abgesehen von einigen verhältnissmässig nur selten vorhandenen unlöslichen organischen Fremdkörpern, wie Stärke, Pflanzenfaser oder Kohlenstoff (Kienruss).

Häufig hat aber diese grosse Anzahl von Einzelbestimmungen weniger Interesse, und man will vielmehr auf möglichst einfache Weise erfahren, wie viel Kautschuk in einem Artikel vorhanden ist, und höchstens noch, wie stark er vulkanisirt ist. Für diesen Fall kann man die oben erwähnten Einzeloperationen in folgender, rasch auszuführender Weise zusammenfassen[1]):

5 g des Kautschukpulvers werden mit verdünnter Salzsäure wiederholt ausgekocht und die löslichen anorganischen Bestandtheile, sowie die überschüssige Säure durch Waschen mit heissem Wasser entfernt. Alsdann verdünnt man die Feuchtigkeit durch kurzes Waschen mit Alkohol und extrahirt nun sofort den Rückstand mit alkoholischer Natronlauge, wie unter 3 geschildert. Hierauf filtrirt man, ohne vorher den Alkohol zu entfernen, wäscht mit Alkohol nach, bis das Filtrat farblos abläuft, und behandelt dann sofort mit Aether. Ist Asphalt oder Pech vorhanden (schwarze Waaren), so schliesst sich daran endlich die Nitrobenzolbehandlung und ein nochmaliges Waschen mit Aether. Nun wird getrocknet und gewogen. Bestimmt man in dem so erhaltenen Rückstand nun noch die Asche und den Schwefel (gebundener Vulkanisationsschwefel), so erhält man als Rest die Kautschuksubstanz, der man eventuell 4% ihres Gewichts als Löslichkeitsfaktor für alkoholische Alkalilauge und Nitrobenzol zuaddirt. Für unvulkanisirte Mischungen erfährt die Methode diejenigen Abänderungen, die sich aus den Abschnitten III 3 und 6b ergeben.

10. Bestimmung von Kienruss. Schwarze Kautschukwaaren enthalten häufig einen Zusatz von Kohlenstaub (Russ). Hat man nach den Methoden III, 9 resp. nach den Methoden III, 2—8 dem Kautschuk nach einander alle löslichen organischen Verbindungen entzogen, so lässt sich in dem Rückstand der überzählige Kohlenstoff durch die Elementaranalyse bestimmen, unter der annähernd zutreffenden Annahme, dass das Verhältniss von Kohlenstoff zu Wasserstoff im Kautschuk ein konstantes (C : H = 10 : 16) ist. Man berechnet deshalb aus dem bei der Verbrennung für Wasserstoff gefundenen Procentgehalt den entsprechenden Kohlenstoffgehalt; zieht man diesen von dem faktisch gefundenen Kohlenstoff ab, so erhält man den Gehalt an freiem Kohlenstoff. — Die Me-

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1897, 37.

thode ist weder einfach, noch sehr genau; eine andere Bestimmung siehe unter IV.

IV. Bestimmung unlöslicher organischer Fremdkörper.

Um solche organische Körper zu bestimmen, die durch die unter III zusammengefassten Methoden nicht in Lösung gehen, ist es nöthig, den Kautschuk selbst in Lösung überzuführen und im Rückstand jene Substanzen zu bestimmen. In völlig glatter und allgemein durchführbarer Weise ist dies bisher noch nicht gelungen. Die relativ besten Resultate giebt die von C. O. Weber[1]) vorgeschlagene Methode.

Nach ihm kocht man das ursprüngliche fein zerriebene Muster mit Nitrobenzol längere Zeit am Rückflusskühler, wobei vulkanisirter und unvulkanisirter Kautschuk in Lösung gehen, ebenso Oele, Faktis, Harze, Asphalt und Schwefel, während einestheils alle mineralischen Bestandtheile zurückbleiben, so dass die Natur einer jeden Einzelverbindung leicht zu erkennen ist, andrerseits unlösliche Verbindungen, wie Kienruss, Stärke, Pflanzenfaser (Cellulose) isolirt und erkannt werden können. Die mit Nitrobenzol gekochte Probe wird mit Aether verdünnt, zum guten Absetzen der ungelösten Antheile längere Zeit (am besten über Nacht) stehen gelassen und dann filtrirt und mit Aether ausgewaschen. Auch bei vorsichtigster Behandlung ist aber ein klares Filtriren häufig unmöglich. Durch diese Methode ist ausserdem nur dann eine völlige Entfernung des Kautschuks möglich, wenn derselbe ganz unvulkanisirt oder nur schwach vulkanisirt ist. Bei einigermaassen stärker geschwefelten Waaren, besonders aber bei Hartgummi, gelingt es selbst bei stundenlangem Kochen nicht, alle Antheile in Lösung zu bringen, es hinterbleiben vielmehr ungelöste, stets mehr oder weniger kohlige Massen, die aus dem Kautschuk entstanden sind. Nach einem späteren Vorschlag Weber's[2]) verfährt man so, dass 3 g der Probe mit 3 ccm Chloroform übergossen und sie sodann, um zu quellen, eine Stunde sich selbst überlassen werden. Hierauf werden 50 ccm Nitrobenzol zugegeben und am Rückflusskühler eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten giebt man 100 ccm Aether hinzu und filtrirt.

Auch nach dieser Modifikation hat es mir bisher nicht gelingen wollen, befriedigende Resultate zu erzielen.

Die Nitrobenzolmethode ist aber immerhin sehr geeignet für viele Specialfälle, von denen einige bereits oben angedeutet wurden. In allen Fällen, wo die völlige Löslichmachung des Kautschuks mittels Nitro-

[1]) Chem.-Ztg. 1894, 1065.

[2]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, 313

benzols gelingt, kann man unlösliche organische Verbindungen im Filtrationsrückstand erkennen und bestimmen.

Zu diesen gehört in erster Linie die Stärke, die zur Oberflächendekoration mancher wasserdichter Stoffe Verwendung findet. Da diese durch die Nitrobenzolbehandlung wasserlöslich geworden ist, so löst man sie nach Weber aus dem Rückstand der Nitrobenzolbehandlung mit heissem Wasser aus und bestimmt ihre Menge durch Eindampfen der wässrigen Lösung zur Trockne.

Kienruss, der vielen schwarzen Kautschukwaaren zugesetzt wird, kann durch Glühen des nitrobenzol- und wasserunlöslichen, sonst nur noch mineralische Bestandtheile enthaltenden Antheils bestimmt werden, oder aber, falls nur lösliche anorganische Antheile vorhanden sind, durch Entfernen derselben mit verdünnten Säuren und Wiegen des organischen Rückstandes.

In anderen Waaren befindet sich Cellulose (Pflanzenfaser) meist in Form von gemahlener Jute, deren Erkennung mittels des Mikroskops im Nitrobenzolrückstand leicht möglich ist. Zur quantitativen Bestimmung fehlt es bisher an einer brauchbaren Methode. Man benutzt ferner, wie bereits früher unter II 3 erwähnt, den Nitrobenzolrückstand in vielen Fällen zur Bestimmung der Kohlensäure, und kann auch zumeist bequemer als bei den unorganischen Einzelbestimmungen in ihm feststellen, in welcher Form die mineralischen Beschwerungsmittel vorhanden sind. Ganz unverändert befinden sich freilich diese auch nicht immer, da das kochende Nikrobenzol aus den schwefelhaltigen organischen Bestandtheilen Schwefelwasserstoff freimacht, der wiederum zur Entstehung von Sulfiden die Veranlassung giebt.

Eines der häufigsten organischen Füllmittel von Kautschukwaaren entzieht sich aber gänzlich der analytischen Bestimmung und wird sich ihr vermuthlich auch stets entziehen. Es sind das die Gummiabfälle. Altgummi, sowohl von Weich- als von Hartgummiwaaren herrührend, wird fein gemahlen und dann neuen Kautschukwaaren vor dem Vulkanisiren wieder eingewalzt. Als eine Art von Altgummi lässt sich auch ein Produkt bezeichnen, das als „regenerirter, entvulkanisirter Kautschuk“ und unter ähnlichen Bezeichnungen in den Handel kommt und das aus aufgearbeiteten Gummiresten (zumeist von alten Gummischuhen herrührend) besteht. Diese werden durch Kochen mit koncentrirten Säuren von Faserstoffen, einem Theil der Beschwerungsmittel und freiem Schwefel befreit und dann, zumeist unter Zusätzen von Mineral- oder Harzölen, in knetbaren Zustand übergeführt und in Plattenform in den Handel gebracht. Entvulkanisirt aber sind diese Altgummis nicht. Wir kennen überhaupt bisher kein Mittel, um dem Kautschuk den chemisch gebundenen Schwefel ohne Zerstörung des ganzen

Moleküls wieder zu entziehen. Dies vielleicht bedeutendste Problem der Kautschuk-Technologie muss vielmehr der Zukunft anheimgestellt werden. Die Werthbestimmung und Untersuchung des regenerirten Kautschuks erfolgt nach den Methoden, die in Vorstehendem dargelegt sind.

V. Analyse von Kautschukstoffen.

Die Untersuchung von Kautschukstoffen, d. h. von mit Kautschukmischungen überzogenen Geweben, bietet von derjenigen kompakter Kautschukgegenstände wenig Unterschiede. Einzig die Bestimmung des Gehalts an Grundgewebe verdient besprochen zu werden. Dieselbe wird nach Thal[1]) ebenfalls auf Grund des von Weber empfohlenen Verfahrens (s. IV.) wie folgt ausgeführt:

5 g des Kautschukstoffs werden mit 150—200 ccm Nitrobenzol 3 Minuten lang zum Sieden erhitzt, alsdann das Gewebe aus dem Kolben genommen und zweimal mit je 50 ccm 95%-igem Alkohol ausgewaschen, darauf mit warmer verdünnter Salzsäure behandelt, mit Wasser ausgewaschen, bei 100—105° getrocknet und gewogen.

VI. Analyse von Kautschuklösungen und Pasten.

Für die Radreifenindustrie und für mannigfaltige Klebzwecke finden sich kautschukhaltige Lösungen und Pasten verschiedenster Zusammensetzung im Handel. Ihre Analyse bietet, soweit die festen Grundsubstanzen in Frage kommen, keine besonderen Schwierigkeiten. Um die Menge des in ihnen enthaltenen Lösungsmittels zu bestimmen, genügt es, da es sich naturgemäss um flüchtige Substanzen handelt, gewogene Mengen bis zum Verschwinden jeden Geruchs im Trockenschrank zu erwärmen und durch die Gewichtsdifferenz die Menge des Lösungsmittels zu bestimmen. Will man das letztere aber als solches identificiren — es handelt sich wohl ausnahmslos um Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Petroleum- oder Steinkohlenbenzin —, so knetet man nach Thal[2]) eine gewogene Menge in einer Schale vorsichtig mehrere Male mit 95%-igem Alkohol aus und fällt aus den in einen Messcylinder abgegossenen alkoholischen Lösungen die Lösungsmittel mit Kochsalzlösung aus. Bald scheiden sich die obengenannten Körper klar an der Oberfläche ab und können ihren Volumen nach gemessen werden. Bestimmt man zugleich das specifische Gewicht, so erfährt man auch die vorhandene Gewichtsmenge. Die Erkennung der Natur der Lösungsmittel gelingt bei Schwefelkohlenstoff, Aether oder Petroläther leicht durch Bestimmung der Siedepunkte und der anderen charakteristischen Eigenschaften. Ueber die Unterscheidung von Petroleum- und Steinkohlenbenzin s. den nächsten Abschnitt C.

[1]) Pharm. Zeitsch. für Russland 1897; Gummi-Ztg. 1898, XIII, 67 ff.
[2]) Chem.-Ztg. 1898, 737.

C. Prüfung der Rohmaterialien.

Die Prüfung und Analyse der wichtigsten Rohmaterialien, des Rohkautschuks und der Kautschuksurrogate (Faktis) hat bereits im vorigen Kapitel besprochen werden können. Wie die meisten anorganischen Füllmittel auf Reinheit und Brauchbarkeit zu untersuchen sind, braucht hier ebenfalls nicht weitläufig auseinandergesetzt zu werden. Es sei nur darauf hingewiesen, dass alle Füllmittel möglichst wasserfrei dem Kautschuk einverleibt werden müssen, da jeder den Kautschukmischungen anhaftende Wassergehalt bei der Vulkanisation zu den grössten Missständen führt (Poröswerden, Blasenwerfen etc.). Eine ständige Kontrole, ob die Füllmittel trocken sind, resp. vorgetrocknet werden müssen, ist daher von grösster Wichtigkeit.

Es bleiben hiernach nur wenige Rohmaterialien, für die die Art der analytischen Kontrole näher angegeben werden müsste.

1. Goldschwefel. Das technische Schwefelantimon enthält stets mehr oder weniger grosse Mengen freien Schwefels. Selbst reinster technischer Goldschwefel enthält ca. 8% Schwefel, dessen Bildung im Lauf seiner Herstellung nicht zu vermeiden ist. Ausserdem verkaufen aber die Fabrikanten eine grosse Reihe von Sorten Goldschwefel, die sich durch die Menge des ihnen mechanisch beigefügten Schwefels (20, 30, 50% etc.) unterscheiden und deren Gehalt hieran meist den Käufern garantirt wird. Zur Bestimmung des freien Schwefels extrahirt man eine im Exsikkator getrocknete gewogene Probe im Soxhlet-Apparat mit Schwefelkohlenstoff, trocknet den Rückstand, wägt und bestimmt den Schwefel aus der Differenz. Das Verhältniss des an Antimon gebundenen Schwefels zum Metall ist in den Handelswaaren ein sehr wechselndes, wie folgende in meinem Laboratorium ausgeführten (unpublicirten) Analysen zeigen mögen.

	A	B	C	D	E	Reine eigener Fabrikate Herstellung		
SiO_2:	2,85	—	0,60	1,56	—	—	—	Procent
$CaSO_4$:	15,45	3,38	6,55	14,33	—	—	—	
freier S:	17,10	8,55	11,06	24,00	40,06	8,10	8,80	
Sb:	44,03	61,28	53,54	41,53	40,30	58,24	58,84	
an Sb gebundener S:	19,97	27,57	27,91	18,30	19,09	33,47	32,36	
= Sb_2S_5:	16,54	21,84	43,18	13,64	20,45	66,66	58,14	
+ Sb_2S_3:	47,46	67,01	38,27	46,19	38,94	25,05	33,06	

Was die Ausführung der Analysen angeht, so wurde der Gesammtschwefel nach Analogie des S. 227 angegebenen Verfahrens bestimmt. Es wurden $^1/_2$ g der Probe mit konc. Salpetersäure zweimal eingedampft und dann mit Soda-Salpeter geschmolzen. Die Schmelze wurde mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Weinsäure gelöst, zu 100 ccm

aufgefüllt und in aliquoten Theilen das Antimon als Schwefelantimon, der Schwefel als Baryumsulfat gefällt. Der freie Schwefel wurde durch Extraktion von 1—2 g Substanz mit CS_2 im Soxhlet-Apparat und Differenzwägung bestimmt. Bei den besseren Sorten entspricht die Durchschnittszusammensetzung des vom freien Schwefel befreiten Goldschwefels etwa der Formel Sb_2S_4.

2. Zinnober. Der Zinnober wird zur Herstellung des Zahngummis (Kautschukmassen für Zahnärzte) in einer Reihe von verschiedenen Nuancen verkauft, die alle, soweit es sich um reelle Waaren handelt, aus reinem Zinnober bestehen, der nur z. Th. mit kleinen Mengen wasserunlöslichen Anilinfarben gefärbt ist. Durch Extraktion dieser Waaren mit Aether bestimmt man den Gehalt an organischem Farbstoff. Die Entscheidung darüber, welches Farb-Individuum vorliegt, fällt ins Gebiet der Farbenchemie. Es scheinen meist Azofarbstoffe und Eosine zur Verwendung zu kommen.

3. Schwefelchlorür. Um eine reguläre kalte Vulkanisation zu erzielen, muss der verwendete Chlorschwefel möglichst rein sein. Ist Schwefelchlorid ($S Cl_2$) oder, was dasselbe sagen will, ein Ueberschuss von Chlor in ihm vorhanden, so erhält man rissige, spröde (verbrannte) Oberflächen, während freier Schwefel, der sich in unreiner Waare oft in grossen Mengen findet, ein baldiges Ausblühen und Grauwerden der Kautschukflächen bewirkt. Immerhin ist der letztere weniger gefährlich; ein überschüssiger Schwefelgehalt von 3—5% kann noch geduldet werden.

Die Analyse des Schwefelchlorürs hat Weber[1]) ausführlich beschrieben:

Eine kleine gut schliessende Flasche mit Schwefelchlorür wird gewogen, dann 20—30 g daraus in eine etwa zur Hälfte mit Wasser gefüllte Literflasche abgegossen und der Rest zurückgewogen. Die Literflasche wird nun mit aufgesetztem Stopfen so lange geschüttelt, bis keine öligen Tropfen mehr sichtbar sind, dann kurze Zeit auf dem kochenden Wasserbad erhitzt, nunmehr für jedes Gramm zersetztes Chlorür 1 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,42) hinzugefügt, tüchtig geschüttelt und erkalten gelassen. Hierauf füllt man zur Marke auf, filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter und bestimmt in einem aliquoten Theil das Chlor gewichts- oder maassanalytisch. Aus dem Chlorgehalt wird der Gehalt an S_2Cl_2 berechnet, ebenso etwaige Ueberschüsse an S oder Cl (als $S Cl_2$).

4. Benzin. Für die Zwecke der Kaltvulkanisation kann man sich nicht des koncentrirten Chlorschwefels bedienen, der viel zu energisch wirken würde. Man muss ihn vielmehr mit indifferenten Lösungsmitteln verdünnen, als welche Schwefelkohlenstoff, Petroleum- und Steinkohlentheer-Benzin, sowie Mischungen der beiden letzteren Verwendung finden. Auch mit Chlorschwefeldämpfen arbeitet die Technik. Für die Fabrikation wasserdichter Stoffe bedient man sich derselben Lösungsmittel.

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, 631.

Bei Auswahl der Benzine ist sehr darauf zu achten, dass dieselben weder zu niedrig, noch zu hoch sieden. In ersterem Fall erleidet man durch die zu grosse Flüchtigkeit unverhältnissmässige Verluste; auch ist die Löslichkeit der niedrig siedenden Produkte für Kautschuk eine geringere, was für die Herstellung wasserdichter Stoffe von Belang ist. Ein zu hoher Siedepunkt aber hat noch viel schlimmere Folgen: die höher siedenden Antheile ertheilen den Stoffen einen unangenehmen, nur sehr schwer aus ihnen wieder zu entfernenden Geruch. Man wählt deshalb für beide Klassen von Benzinen zweckmässig die zwischen 100—140° siedenden Fraktionen aus und sorgt vor Allem dafür, dass höher siedende Antheile keinesfalls vorhanden sind. Steinkohlentheerkohlenwasserstoffe sind für Kautschuk ein weit besseres Lösungsmittel als Petrolbenzin, dagegen zeichnen sich letztere durch grössere Billigkeit aus. Um beide Klassen von Lösungsmitteln zu unterscheiden und um in Mischungen, wie sie die Technik viel verwendet, das Verhältniss beider quantitativ zu bestimmen, empfiehlt Henriques[1]) folgendes Verfahren:

In einem engen, hohen, mit Glasstopfen verschliessbaren Mischcylinder von 25 ccm, der in $^1/_5$ ccm getheilt ist, füllt man 5—7 ccm der zu analysirenden Flüssigkeit, fügt das doppelte Volumen einer 5 % Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure hinzu, schliesst und schüttelt einige Minuten kräftig. Nach dem Absetzen und eventuellen Abkühlen liest man das Volumen des ungelösten Kohlenwasserstoffes direkt ab und wiederholt das Schütteln noch so oft, als eine Aenderung des Volumens erfolgt. Man bestimmt so direkt die Volumprocente der in der Schwefelsäure unlöslichen Petroleumkohlenwasserstoffe, während die Theerkohlenwasserstoffe rasch und leicht gelöst werden.

D. Chemische, physikalische und mechanische Prüfung der Kautschukwaaren.

1. Bestimmung des specifischen Gewichts.

Diese am häufigsten ausgeführte Bestimmung — viele Fabrikanten sind der Meinung, ein vorliegendes Muster genau genug nachgeahmt zu haben, wenn sie eine Waare gleicher Schwere herstellen — bedarf in ihrer Ausführung kaum der näheren Besprechung. Betont muss nur werden, dass die Kautschukwaaren selbst in fein vertheiltem Zustand enorme Mengen Luft einzuschliessen pflegen, die ihnen vor der Wägung im Pyknometer durch längeres Kochen mit Wasser entzogen werden muss. Auch unbeschwerte Kautschukwaaren und Rohkautschuke, die

[1]) Chem.-Ztg. 1895, 958.

leichter als Wasser sind, lassen sich am sichersten im Pyknometer mit Wasser bestimmen. Die Substanz schwimmt dann zwar obenauf, doch können die Stückchen so gross genommen werden, dass sie nicht in die Kapillare des Apparates mit hinaufsteigen. Die Wägung kompakter Stücke mit der Mohr'schen Senkwage giebt wegen der grossen Lufteinschlüsse nur sehr annähernde Werthe, ebenso die Heinzerling'sche Methode[1]), nach der man sich ein für alle Male eine Reihe von Flüssigkeiten von bekanntem spec. Gewicht herstellt (z. B. 1,000—1,075 bis 1,050 etc.) und die zu prüfenden Stücke nacheinander in die einzelnen Flüssigkeiten bringt, bis man diejenige gefunden hat, die der Dichte des Kautschukgegenstandes möglichst entspricht.

Einen recht einfachen Apparat hat neuerdings L. Minikes[2]) angegeben. Er besteht aus einem graduirten Reagensglas, das links im unteren Drittel die Marke 2,00 und darüber die Marken 1,95—1,45, rechts im oberen Drittel 1,50 und absteigend die Marken bis 1,00 trägt. Für schwerere Gummigegenstände füllt man bis zum untersten Strich (2,0) mit einer Chlorzinklösung vom spec. Gew. 2,00, bringt ein Stückchen der zu untersuchenden Probe hinein und setzt nun unter fortwährendem Schütteln so lange Wasser zu, bis das Gummitheilchen in der Mitte der Flüssigkeit schwebt. Es gleicht dann sein spec. Gew. dem links angegebenen Theilungsstrich. Bei specifisch leichten Proben füllt man umgekehrt mit Wasser bis zum Theilstrich rechts 1,00 und fügt nun Chlorzinklösung (spec. Gew. 2,00) hinzu, bis wieder die Schwebelage erfolgt; man liest dann das spec. Gewicht der Probe rechts ab.

2. Verhalten zu verdünnten Säuren.

Viele der Prüfungsmethoden werden sich dem jedesmaligen Gebrauchszwecke der betreffenden Kautschukgegenstände anschliessen, denn es ist ganz klar, dass Gummipuppen, Bälle oder Schuhelastiks (Gummifäden) vollkommen anderen Bedingungen werden genügen müssen, als Druckschläuche, Hartgummikämme oder Akkumulatorenkästen. Auf alle solchen speciellen Erfordernissen angepasste Prüfungsmethoden kann natürlich hier nicht eingegangen werden, es sollen vielmehr nur die wichtigeren Erwähnung finden.

Eine häufig ausgeführte Prüfung ist die auf Säurebeständigkeit, wie sie beispielsweise für das Material zu Akkumulatorenkästen von Wichtigkeit ist. Man führt sie, wie folgt, aus: 5 g des geraspelten Materials werden mit etwa 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) übergossen und 48 Stunden lang im bedeckten Becherglass auf 50—60°

[1]) Untersuchung der Kautschukwaaren S. 188.
[2]) Gummi-Ztg. 1898, XII, 97.

erhitzt. Hierauf filtrirt man, wäscht gut aus und trocknet bei 100 bis 105°. Der Gewichtsverlust darf höchstens 4 % betragen.

3. Verhalten beim Erwärmen an der Luft (trockene Wärmeprobe).

Nach dieser von den Marineverwaltungen verschiedener Länder eingeführten Probe dürfen Weichgummiwaaren beim Erhitzen auf höhere Temperatur ihre Weichheit und Elasticität nicht ändern. Nach Lobry de Bruyn[1]) führt man die Probe derart aus, dass 3 g des in dünne Blättchen geschnittenen Artikels 2 Stunden lang auf 135° im vorher erwärmten Ofen erhitzt werden. Der abgekühlte Kautschuk soll seine Eigenschaften ganz beibehalten haben. Die weitere Forderung Lobry de Bruyn's, dass die Stückchen höchstens 1,5 % ihres Gewichts an aschefreiem Kautschuk verlieren dürfen, lässt sich kaum vertheidigen. Freier Schwefel ist bei dieser Temperatur reichlich flüchtig. Gegenstände, die grosse Mengen davon enthalten — und das ist für viele Gebrauchszwecke kein Fehler —, werden darum stärker abnehmen als andere, die vielleicht übrigens minderwerthig sind.

4. Verhalten beim Behandeln mit überhitztem Wasserdampf.

Auch diese Probe entstammt wohl den Vorschriften der Marineverwaltungen. Nach Lobry de Bruyn wird ein beliebiges unzerkleinertes Stück des Kautschukgegenstandes in einem halb bis zu zwei Drittel mit Wasser gefüllten Rohr 4 Stunden lang auf 170° erhitzt. Der Kautschuk soll auch hierbei seine Eigenschaften nicht verändern.

5. Reissfestigkeit und Tragmodul.

Bei Kautschukringen und dergl. lässt sich das zum Zerreissen erforderliche Gewicht, zugleich aber auch die grösste Länge, zu der das Muster sich ausziehen lässt, sehr einfach bestimmen, indem man den zu prüfenden Gegenstand an einem S-Haken aus polirtem Eisen an der Decke befestigt, an ihn mittelst eines zweiten Hakens derselben Art eine kleine Wageschale von bestimmtem Gewicht anhängt, auf die man dann allmählich Gewichte auflegt bis zum endlichen Reissen des Ringes, bis wohin man jeweilig die Länge desselben misst.

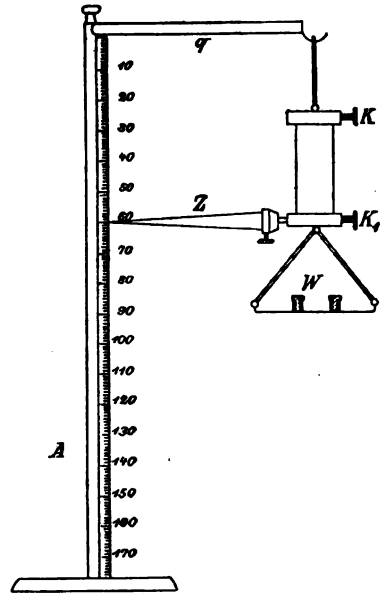
Aehnlich ist der Apparat, dessen sich Heinzerling und Pahl[2]) bedienen (Fig. 47) und der zugleich zur Bestimmung des Tragmoduls Verwendung findet. Man versteht darunter die maximale Belastung, bezogen auf den Flächeninhalt des Querschnitts, bei welcher die Elasticitätsgrenze noch nicht überschritten wird.

[1]) Chem.-Ztg. 1894, 329.

[2]) Verhandl. z. Beförder. d. Gewerbefleisses 1891, 370.

A ist ein eisernes Stativ, das unten einen festen Fuss hat, oben ist dasselbe mit einem Querbalken *q* versehen, in dessen Ende die Klemme *K* hängt. An der Seite des Stativs ist ein Millimeterstab angebracht, der es ermöglicht, die Dehnung, welche der Kautschuk erfährt, auf einen Millimeter abzulesen. In die zwei Klemmen *K* und K^1 wird ein 5 mm breiter Kautschukstreifen eingespannt, dessen Länge so berechnet wird, dass dieselbe nach dem Einspannen in die Klemme genau 20 mm beträgt. Die Wageschale *W* wird alsdann von 100 zu 100 g belastet und nach 15 Sekunden langer Belastung wird beobachtet, ob der Kautschukstreifen wieder auf seine ursprüngliche Länge zurückgeht. Zur Beobachtung einer verbleibenden Verlängerung und Feststellung der grössten Dehnung ist, um das Ablesen von der Millimeterskala zu erleichtern, an der unteren Klemme K_1 der Zeiger *Z* angebracht. Tritt nach nochmaliger Belastung und Wiederwegnehmen derselben eine nach 15 Sekunden noch bleibende kleine Verlängerung des Kautschukstreifens ein, so wird daraus das Tragmodul berechnet. Vor dem Einspannen des Kautschukbandes wurde durch ein Mikrometer die Dicke desselben genau gemessen, aus der Dicke, multiplicirt mit der Breite, der Flächeninhalt berechnet und dann auf die Einheit von einem Quadratmillimeter bezogen.

Fig. 47.



Nach Thal führt man die Bestimmung der Reissfestigkeit am besten im Schopper'schen Reissapparat aus, dessen Beschreibung sich im Kapitel „Papierprüfung" befindet. Thal hat die Reissfestigkeit von Geweben bestimmt, von denen er die Deckschicht an Kautschukmasse durch Kochen mit Nitrobenzol (s. S. 241) losgelöst hatte. Er hat dabei die wichtige Beobachtung gemacht, dass die Reissfestigkeit solcher Gewebe, deren Deckschicht heiss (mit Schwefel) vulkanisirt war, durch die Nitrobenzolbehandlung kaum gelitten hatte, während diejenige von Stoffen, die kalt (mit Chlorschwefel) vulkanisirt waren, wohl durch Einwirkung nascirender Salzsäure, bedeutend gesunken war. Da nun bei solchen Gegenständen der Gesammtschwefel- und -Chlorgehalt oft ein

so geringer ist, dass sich hieraus keine Rückschlüsse auf die Vulkanisationsart machen lassen, so giebt dieses physikalische Verfahren in vielen Fällen einen sicheren Anhaltspunkt für die chemische Zusammensetzung. Für die Reissfestigkeit von Gummiplatten, Fäden etc. kann derselbe Apparat dienen oder einer der vielen ähnlich konstruirten. Vgl. z. B. M. Rudeloff, Prüfung von Gummischläuchen für Dampfheizungskuppelungen an Eisenbahnwagen (Mittheil. d. k. techn. Versuchsanstalt zu Berlin 1899, 108).

6. Verhalten gegen hohen Druck.

Für Buffer und andere Gummiwaaren, für die grosse Elasticität gefordert wird, verlangt man, dass die bei grosser Belastung eintretende dauernde Deformation eine möglichst geringe sei. Man prüft solche Gegenstände, indem man sie in einer hydraulischen Presse kurze Zeit einem möglichst starken Druck aussetzt. So pressen Heinzerling und Pahl 5 qcm grosse Stücke von ca. 1 mm Dicke eine Minute unter einem Maximaldruck von 4900 kg und bestimmen bei der hierdurch mehr oder weniger deformirten Kautschukplatte die mittlere Dicke des so entstehenden Randes, die Stärke des Centrums und die Entfernung der verdickten Ränder von einander.

7. Verhalten gegen Stosswirkung.

Ein 1 qcm grosses Kautschukstück wird unter einen 2 kg schweren Hammer mit 25 cm Fallhöhe gelegt und ihm hier 50 Schläge ertheilt. Die Deformationen und ihre Messung sind denjenigen bei 6. ähnlich.

8. Isolirfähigkeit und Durchschlagsfestigkeit.

Für Gummiwaaren, die als Isolirmaterialien und für andere Zwecke der Elektrotechnik dienen, sind Messungen ihrer diesbezüglichen Eigenschaften von höchstem Werth. Die hierzu dienenden Apparate näher zu beschreiben, ist hier nicht der Platz; es sei daher lediglich auf die Wichtigkeit und Nothwendigkeit derartiger Messungen hingewiesen.

Anhang: Guttapercha.

Ein dem Kautschuk verwandter, aber doch chemisch durchaus von ihm verschiedener Stoff ist die Guttapercha, der eingetrocknete Milchsaft einer Reihe von Pflanzen aus der Familie der Sapotaceen, die zumeist den Arten Palaquium (Isonandra, Dichopsis) und Payena angehören. Der Fundort für Guttapercha beschränkt sich auf einen kleinen

Bezirk, der den südlichen Theil der Halbinsel Malakka und die angrenzenden Inseln des malayischen Archipels, Sumatra, Borneo u. s. w. umfasst.

Von dem Kautschuk unterscheidet sich die Guttapercha vor Allem durch die Fähigkeit, bei mässiger Wärme (unter 70°) weich und plastisch zu werden, um dann beim Erkalten wieder zu erstarren, ohne spröde zu sein. Dagegen ist die Elasticität der Gutta eine sehr geringe, ihre Isolationsfähigkeit aber eine bedeutend grössere als die des unvulkanisirten Kautschuks.

Die rohe Guttapercha des Handels enthält Wasser, Schmutz, die eigentliche Gutta, sowie einige organische Bestandtheile, die auch hier als Harze bezeichnet werden. Die Bestimmung des Wassers durch mässiges Erhitzen im Trockenschrank oder durch längeres Liegenlassen im Vakuumexsikkator bietet weiter keine Schwierigkeit. Die Harze der Guttapercha werden ähnlich entfernt und quantitativ bestimmt wie beim Kautschuk, nämlich durch Extraktion mit einem die Gutta nicht lösenden Mittel, wie kochendem Alkohol oder Aceton, kaltem Aether oder Petroleumäther und durch Feststellung der Gewichtsabnahme. Während aber die Bestimmung der Kautschukharze in der Technik nur selten erfolgt, ist sie für die Guttaperchaharze bereits die Regel geworden. Eine grössere Anzahl derartiger Analysen theilt E. Obach in seinen trefflichen Cantor Lectures on Gutta Percha[1]) mit. Um endlich den Schmutz zu bestimmen, wird die Gutta mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform in Lösung gebracht; die zurückbleibenden Fremdkörper werden abfiltrirt, ausgewaschen und gewogen.

Von den Guttaperchaharzen sind als Hauptbestandtheile zwei Verbindungen isolirt worden, das krystallisirende Alban, dessen Formel nach Oesterle[2]) $C_{40}H_{64}O_2$, nach Oudemans[3]) und Obach aber $C_{10}H_{16}O$ ist, und das amorphe Fluavil, dessen genaue Zusammensetzung noch nicht feststeht. Nach Oesterle soll zwar die Anwesenheit von Alban, nicht aber die von Fluavil die Qualität guter Gutta beeinträchtigen, doch bemisst Obach, dem wohl die grössten technischen Erfahrungen auf diesem Gebiet zu Gebote stehen, den Werth einer Rohguttapercha einfach nach ihrem Gehalt an Gutta und dem Verhältniss dieser zu den Harzen. Aus seinen Untersuchungen geht hervor, dass beide Harze den Schmelzpunkt der Gutta, deren Elasticitätsgrenze und Haltbarkeit bedeutend herabsetzen, während sie die Isolationsfähigkeit nicht beeinträchtigen.

Die technische Reinigung der Guttapercha bezweckt ähnlich, wie beim Kautschuk, die Entfernung der Schmutzbestandtheile und des

[1]) London 1898. In deutscher Uebersetzung: Die Guttapercha von Dr. Eugen Obach. Verlag von bei Springer & Steinkopf, Dresden 1899.

[2]) Arch. Pharm. 1892, 641.

[3]) Jahresb. d. Chem. 1859, 517.

Wassers durch eine mechanische Behandlung und darauf folgendes vorsichtiges Trocknen; der erzielte Waschverlust kann bis zu 50 % betragen. Die gereinigte Waare enthält im Wesentlichen nur noch die Harze und reine Gutta und zwar in sehr wechselnden Mengen. Das Verhältniss schwankt für die gewöhnlichen Handelssorten etwa von 1 : 3,8 bis 1 : 1,37. Man hat neuerdings auch eine technische Entfernung der Harze ins Werk gesetzt, ebenfalls durch Extraktion mit Petroläther, und so harzarme Guttas gewonnen, denen wesentlich werthvollere Eigenschaften als den nicht entharzten Mustern zukommen. Es sind aber ebensowenig alle Sorten harzfreier Gutta von gleicher Güte und gleicher Beschaffenheit, wie das Entsprechende für die verschiedenen Kautschuke der Fall ist.

Die analytische Behandlung der gereinigten Gutta ist natürlich wesentlich dieselbe, wie die der rohen. Man walzt die Probe in ein dünnes Plättchen aus und bestimmt den geringen Wassergehalt durch Erhitzen in einem trockenen Luftstrom, die Harze durch Extraktion mit kaltem Aether, Petroläther oder Aceton und direkte Wägung nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels oder durch indirekte Wägung der zurückbleibenden Gutta. Diese letztere löst man in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, filtrirt, destillirt ab und trocknet im Vakuum. Schliesslich presst man sie in Plattenform und prüft sie auf Stärke und Elasticität.

Für die rasche, annähernd genaue Bestimmung der Harze in gereinigter Guttapercha hat Obach[1]) ein Verfahren ausgearbeitet, das darauf beruht, eine gewogene Menge Material mit einem bestimmten Volumen an Lösungsmittel zu überschichten und nach längerem Stehen das specifische Gewicht dieser Lösung zu bestimmen. Der von ihm verwandte Apparat besteht aus zwei mit Stopfen versehenen Glascylindern, die durch Röhren kommuniciren. Der eine wird mit der Guttapercha, der andere mit einer gemessenen Menge Aether gefüllt. Man drückt dann diesen in den ersten Cylinder hinüber, wo er längere Zeit über der Guttapercha verweilt. Dann wird er in den zweiten Cylinder zurückgedrückt und das specifische Gewicht direkt mit einer in diesem befindlichen Spindel, die mit Thermometer versehen ist, abgelesen. Der Apparat steht in einem Holzgehäuse mit Glasscheiben vorn und hinten, auch ist dafür gesorgt, dass eine Verdunstung des Aethers ausgeschlossen ist. In für diesen Specialzweck angefertigten Tabellen liest man aus dem gefundenen Gewicht der ätherischen Harzlösung sofort den Harzgehalt in Procenten ab.

Die Guttapercha ist ebenso wie der Kautschuk befähigt, sich mit Schwefel zu verbinden, sich zu vulkanisiren; ein praktischer Gebrauch aber wird von dieser Eigenschaft kaum gemacht. Ebenso wenig spielen

[1]) a. a. O. S. 57.

beschwerte Guttaperchawaaren im Handel irgend eine Rolle, und höchstens Mischungen mit organischen Fremdkörpern kommen vor. Wird doch Guttapercha so gut wie ausschliesslich als Isolationsmaterial gebraucht, für welchen Zweck Beimischungen ebenso ausgeschlossen bleiben, wie für die ebenfalls üblichen Fabrikationen von Golfbällen, Guttaperchataften und -Flaschen, die Benutzung als Formmaterial in der Galvanoplastik, zu zahnärztlichen Zwecken etc. Mischungen dagegen von Guttapercha mit anderen Materialien liegen vor in gewissen Compoundmassen (Isolationsmischungen zum Verbinden von Metalldrähten mit Kautschuk- und Guttaperchabedeckungen), wie dem Chatterton-Compound, das aus Kolophonium, Kientheer und Guttapercha besteht, ferner in den für Treibriemen benutzten Mischungen (meist auf Segeltuch gestrichene Lösungen von Kautschuk, Guttapercha und Balata) etc. Wo eine Analyse solcher Gemische überhaupt angängig ist, geschieht sie ganz analog den in der Kautschukanalyse üblichen Verfahren.

Die Prüfung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der gebrauchsfertigen Guttapercha, resp. der daraus gefertigten Waaren geschieht im Allgemeinen nach denselben Methoden wie bei den Kautschukwaaren. Die Prüfung auf Säurebeständigkeit, die Bestimmung des Tragmoduls gehören hierzu. Von Wichtigkeit ist die Bestimmung des Punktes, bei dem die Probe plastisch wird. Dass dies bei um so niedrigerer Temperatur erfolgt, je harzreicher die Probe ist, wurde bereits erwähnt. Obach führt die Bestimmung derart aus, dass er gleiche Streifen verschiedener Sorten in einem Rahmen durch Federn unter Tension hält. Der Apparat, der in einem mit Thermometer versehenen und zu erwärmenden Wasserbade steht, ist derart eingerichtet, dass in dem Augenblick, wo die Feder die weichgewordene Guttapercha wegdrücken kann, ein elektrisches Läutwerk ertönt, worauf man die Temperatur abliest. Auch die Zeit, die eine geschmolzene Probe gebraucht, um wieder zu härten, wird gemessen.

Vor Allem aber bedürfen selbstverständlich die elektrischen Eigenschaften, der Isolationswiderstand, die Induktionskapacität und die Durchschlagsfestigkeit genauester Messung nach exakten Methoden. Auch hierbei zeigen die verschiedenen Sorten die weitgehendsten Unterschiede, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden kann.

Ein der Guttapercha sehr ähnliches Produkt ist die Balata, der koagulirte Milchsaft der in Guayana heimischen, aber auch in Venezuela, Trinidad und Jamaica gefundenen Mimusops Balata. Die Balata charakterisirt sich als eine an Harzen sehr reiche Gutta. Nach Obach enthält sie auf 1 Theil Harz 0,9—1,3 Theile Gutta von grosser Zähigkeit und Stärke. Gebraucht wird die Balata meines Wissens lediglich in der Treibriemenindustrie, hier aber in ganz erheblichem Umfang.

Aetherische Oele.

Von

Dr. E. Gildemeister in Leipzig.

Die auf den Nachweis von Verfälschungen gerichtete Untersuchung der ätherischen Oele wird theils auf physikalischem, theils auf chemischem Wege ausgeführt.

Zunächst wird durch Feststellung der physikalischen Eigenschaften ermittelt, ob das zu prüfende Oel von normaler Beschaffenheit ist; dies ist der Fall, wenn sämmtliche Konstanten innerhalb der für reine Oele aufgestellten Grenzwerthe liegen[1]). Ueber die Qualität des Oeles giebt in der Regel die chemische Untersuchung Auskunft; auch wird durch sie die Art und Menge einer etwaigen Verfälschung gefunden.

Zur physikalischen Prüfung gehören die Bestimmungen des specifischen Gewichts, des optischen Drehungsvermögens und der Löslichkeit in Alkohol von verschiedener Stärke, mitunter auch die des Erstarrungspunktes, der Siedetemperatur oder des Verdampfungsrückstandes. Die gebräuchlichen Fälschungsmittel wie Spiritus, fettes Oel, Petroleum, Terpentinöl, Cedernholzöl etc. werden fast immer irgend eine oder mehrere der physikalischen Konstanten ändern und dadurch entdeckt werden. So vermindert beispielsweise Terpentinöl, wenn es Pomeranzenöl zugesetzt wird, dessen Drehungsvermögen; Cedernholzöl hebt die Löslichkeit des Lavendelöls in 70%-igem Alkohol auf; die Verfälschung eines jeden ätherischen Oeles mit Spiritus hat die Erniedrigung des specifischen Gewichts zur Folge; durch Petroleum wird der Erstarrungspunkt des Sternanisöles heruntergesetzt und die Löslichkeit in 90%-igem Alkohol beeinträchtigt, und so fort.

[1]) Da es bei der grossen Anzahl der für Handel und Industrie wichtigen ätherischen Oele nicht angängig ist, deren Eigenschaften hier aufzuführen, so muss auf das kürzlich erschienene ausführliche Werk: „Die ätherischen Oele von E. Gildemeister und Fr. Hoffmann, Berlin, Julius Springer, 1899 verwiesen werden.

Der physikalischen Untersuchung schliesst sich die chemische an. Liegt ein Verdacht auf eine bestimmte Verfälschung vor, so sucht man das Fälschungsmittel möglichst zu isoliren und zu identificiren. Selbst wenn das Oel normal befunden wird, so ist häufig noch eine Qualitätsbestimmung wünschenswerth. Welche der im Folgenden beschriebenen Verfahren anzuwenden sind, hängt von der Zusammensetzung des betreffenden Oeles ab. Einige Oele haben Alkohole, andere Ester, Aldehyde, Phenole oder Ketone als hauptsächlichste, den Werth bestimmende Bestandtheile, durch deren quantitative Ermittlung man nicht nur Auskunft über normale oder anormale Beschaffenheit, sondern auch über die Qualität erhält. So ist von zwei unverfälschten Lavendelölen dasjenige das bessere, das den höheren Estergehalt besitzt; Kassiaöl wird nach seinem Aldehydgehalt, Spanisch Hopfenöl nach seinem Phenolgehalt bewerthet.

Feststellung der physikalischen Konstanten.

Specifisches Gewicht. Die Ermittlung des specifischen Gewichts geschieht, wenn genügend Untersuchungsmaterial vorhanden ist, am bequemsten mit einer Senkwage nach Mohr oder Westphal; reicht die Menge des Oeles hierzu nicht aus, so bedient man sich eines Pyknometers unter genauer Einhaltung einer Temperatur von + 15° C.

Optisches Drehungsvermögen. Das Rotationsvermögen der ätherischen Oele kann in jedem für Natriumlicht eingerichteten Polarisationsapparate ausgeführt werden; besonders zu empfehlen ist der Laurent'sche Halbschattenapparat. Bei dunklen Oelen benutzt man, um ein Verdünnen mit einem Lösungsmittel zu umgehen, kurze Beobachtungsröhren von 50 und 20 mm Länge. Man bezeichnet mit α_D den im 100 mm-Rohr direkt abgelesenen Drehungswinkel, mit $(\alpha)_D$ das nach der Formel $(\alpha)_D = \frac{\alpha}{l \cdot d}$ berechnete specifische Drehungsvermögen[1]). Hierbei bedeutet l die Rohrlänge in Millimetern und d das specifische Gewicht der Flüssigkeit. Im Allgemeinen ist es nicht nothwendig, eine bestimmte Temperatur innezuhalten, nur bei einzelnen Oelen, wie Citronen- und Pomeranzenöl, führt man die Bestimmung bei + 20° aus, oder rechnet das bei einem anderen Wärmegrade erhaltene Resultat auf 20° um.

Löslichkeit. Zu den gebräuchlichen Löslichkeitsbestimmungen der ätherischen Oele wird hauptsächlich Alkohol von 70, 80 und 90 Volumprocenten angewandt. Man fügt zu 1 ccm des in einem graduirten Messcylinderchen befindlichen Oeles so lange Alkohol von bestimmter

[1]) Vgl. H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. II. Aufl., Braunschweig 1898.

Stärke tropfenweise hinzu, bis Lösung erfolgt. Meist wird die Flüssigkeit auch dann klar bleiben, wenn weitere Mengen des Lösungsmittels zugesetzt werden, in einzelnen Fällen tritt aber selbst bei reinen Oelen später wieder eine opalisirende Trübung ein. Enthält das zu prüfende Oel Petroleum, so scheidet sich dieses nach längerem Stehen an der Oberfläche der Flüssigkeit in Tropfen ab, während fettes Oel sich am Boden des Gefässes ansammelt. Cedernholz-, Kopaivabalsam-, Gurjunbalsamöl, sowie auch Terpentinöl sind ziemlich schwer in Alkohol löslich und machen sich durch diese Eigenschaft bemerkbar, wenn sie anderen leichter löslichen Oelen in betrügerischer Absicht zugesetzt sind.

Erstarrungspunkt. Der im Laboratorium von Schimmel & Co.[1]) zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von ätherischen Oelen (z. B. Anisöl, Sternanisöl, Fenchelöl) benutzte Apparat ist dem bekannten Beckmann'schen Apparate zur Bestimmung des Molekulargewichts aus der Gefrierpunktserniedrigung nachgebildet und hat die aus Fig. 48 ersichtliche Form. Das Batterieglas *A* dient zur Aufnahme der Kühlflüssigkeit oder des Kältegemisches. Das in dem Metalldeckel hängende Glasrohr *B* bildet einen Luftmantel um das Gefrierrohr *C* und verhindert das vorzeitige Erstarren des zu prüfenden Oeles. Das Gefrierrohr *C* ist oben weiter und wird an der Stelle enger, wo es auf dem Rande des Rohres *B* aufliegt. Zur Fixirung von *C* sind im Rohre *B*, ca. 5 cm unter seinem oberen Ende, drei nach innen gerichtete Glaseinstülpungen angebracht. Das in halbe Grade eingetheilte Thermometer wird in einer Metallscheibe durch drei Federn, in denen es sich leicht verschieben lässt, festgehalten.

Fig. 48.

Zur Ausführung der Bestimmung füllt man bei Anis- und Sternanisöl das Batterieglas mit kaltem Wasser und Eisstücken, bei Fenchelöl aber mit einer aus Eis und Kochsalz hergestellten Kältemischung. Dann giesst man in das Gefrierrohr so viel von dem zu untersuchenden Oele, dass es etwa 5 cm hoch darin steht, und bringt das Thermometer, das an keiner Stelle die Wand berühren darf, in die Flüssigkeit. Während des Abkühlens ist das überkaltete Oel vor Erschütterungen, die vorzeitiges

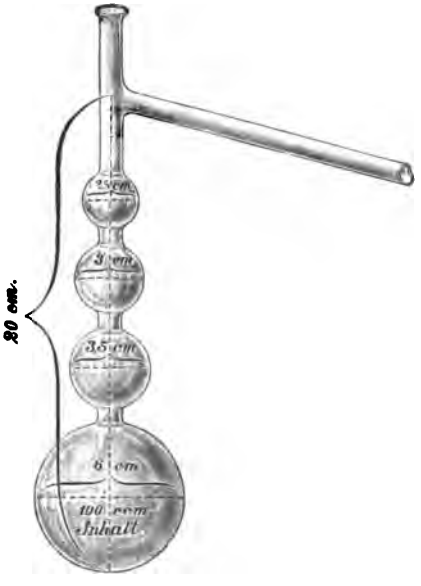
[1]) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1898, 49.

Erstarren hervorbringen würden, zu schützen. Ist das Thermometer etwa 10° unter den Erstarrungspunkt, also bei Anis- und Sternanisöl auf 6 bis 8° gesunken, so sucht man durch Reiben und Kratzen mit dem Thermometer an der Gefässwand die Krystallisation einzuleiten. Sollte das auf diese Weise nicht gelingen, so bringt man ein Kryställchen von erstarrtem Oel oder etwas festes Anethol in die Flüssigkeit, worauf das Erstarren unter starker Wärmeentwickelung vor sich geht. Das Festwerden beschleunigt man durch fortwährendes Rühren mit dem Thermometer, dessen Quecksilberfaden schnell steigt und endlich ein Maximum erreicht, das man den Erstarrungspunkt des Oeles nennt.

Steht ein solcher Apparat nicht zur Verfügung, so kann, wenn die Menge des zu untersuchenden Oeles nicht zu klein ist, d. h. mindestens 100 g beträgt, die Bestimmung in einer gewöhnlichen Flasche, die durch Einstellen in ein Kältegemisch abgekühlt wird, ausgeführt werden. Die Resultate stimmen mit den in dem oben beschriebenen Apparate erhaltenen gut überein.

Fraktionirte Destillation. Die fraktionirte Destillation findet Anwendung, wenn es sich darum handelt, einen bestimmten Bestandtheil eines Oeles zu isoliren oder einzelne Antheile von einander zu trennen. Zur wissenschaftlichen Untersuchung ist eine sehr oft wiederholte Fraktionirung mit komplicirten Fraktionsaufsätzen erforderlich, um eine, mitunter noch recht unvollkommene, Trennung der verschieden siedenden Bestandtheile herbeizuführen. Bei der Prüfung auf Verfälschung dient die fraktionirte Destillation häufig zur Isolirung von Verfälschungsmitteln, wie Alkohol, Petroleum, Terpentinöl und anderen. Citronenöl, Rosmarinöl und Spiköl werden auf Terpentinöl geprüft, indem man von dem Oele 10 oder 50 % abdestillirt, um aus dem Drehungsvermögen des Destillates eine etwaige Verfälschung zu ermitteln. Will man hierbei übereinstimmende Resultate erhalten, so müssen stets Destillationskölbchen von gleicher Grösse benutzt werden, in denen die Fraktionirung so ausgeführt wird, dass das Destillat Tropfen für Tropfen niederfällt.

Fig. 49.



Der bei der Prüfung der genannten drei Oele im Laboratorium von Schimmel & Co.[1]) angewandte Ladenburg'sche Fraktionskolben hat die aus Fig. 49 ersichtliche Form und Grösse.

Chemische Untersuchungsmethoden.

Bestimmung des Gehalts an Estern durch Verseifen. Die Ester der Alkohole $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{20}O$ gehören wegen ihres Wohlgeruches zu den werthvollsten Bestandtheilen der ätherischen Oele. Linalylacetat ist der Hauptgeruchsträger des Bergamottöls, des Petitgrain- und des Lavendelöls, Bornylacetat verleiht den Fichtennadelölen ihr charakteristisches Aroma, Menthylacetat findet sich im Pfefferminzöl und so weiter. Alle diese Ester lassen sich leicht durch alkoholisches Kali verseifen und quantitativ bestimmen, und zwar in derselben Weise, wie dies bei der Analyse der Fette gebräuchlich ist.

Man unterscheidet Säurezahl (S.-Z.), Esterzahl (E.-Z.) und Verseifungszahl (V.-Z.). Die Säurezahl drückt aus, wie viel mg KOH nothwendig sind, um die in 1 g Oel enthaltene Menge freier Säure zu neutralisiren. Die Esterzahl giebt das zur Verseifung des in 1 g Oel enthaltenen Esters verbrauchte Kali in Milligrammen an. Mit Verseifungszahl bezeichnet man die Summe von Säurezahl und Esterzahl. Da die ätherischen Oele gewöhnlich nur sehr wenig freie Säure enthalten, so kann man diese im Allgemeinen vernachlässigen.

Die Verseifung führt man in einem 100 ccm enthaltenden weithalsigen Kölbchen aus Kaliglas aus. Ein etwa 1 m langes, durch einen durchbohrten Stopfen gestecktes Glasrohr dient als Rückflusskühler. In ein solches Kölbchen wiegt man etwa 2 g Oel auf 1 cg genau ab und fügt 10 bis 20 ccm alkoholische Halbnormal-Kalilauge hinzu. Zuvor hat man das mit etwas alkoholischer Phenolphtaleïnlösung versetzte Oel auf freie Säure geprüft. Man erhitzt das Kölbchen mit aufgesetztem Kühlrohr eine halbe bis eine Stunde auf dem Dampfbade, verdünnt nach dem Erkalten den Kolbeninhalt mit etwa 50 ccm Wasser und titrirt den Ueberschuss von Lauge mit Halbnormal-Schwefelsäure zurück.

Um aus der gefundenen Verseifungszahl den Gehalt eines Oels an Linalyl-, Geranyl- oder Bornylacetat ($C_{10}H_{17}OCH_3CO$, Mol.-Gew. 196) zu berechnen, wendet man folgende Gleichung an: $\frac{196 \times \text{V-Z}}{56} = \%$ Ester.

Bei den Essigestern von Alkoholen der Formel $C_{10}H_{19}OCH_3O$ (Mol.-Gew. 198), wie Menthol, Citronellol etc. ist der Estergehalt in Procenten ausgedrückt $= \frac{198 \times \text{V-Z.}}{56}$

[1]) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1898, 46.

Um den Gehalt an Alkoholen $C_{10}H_{18}O$ (Mol.-Gew. 154), $C_{10}H_{20}O$ (Mol.-Gew. 156) und $C_{15}H_{26}O$ (Mol.-Gew. 222) zu finden, dienen die Formeln:

$$\frac{154 \times V\text{-}Z}{56}, \qquad \frac{156 \times V\text{-}Z}{56} \quad \text{und} \quad \frac{222 \times V\text{-}Z.}{56}$$

Bestimmung des Gehalts an freien Alkoholen durch Acetylieren. Die als Ester in ätherischen Oelen vorkommenden Alkohole $C_{10}H_{18}O$, $C_{10}H_{20}O$ und $C_{15}H_{26}O$ sind auch häufig im freien Zustande anzutreffen, z. B. Borneol, Geraniol, Terpineol, Linalool, Thujylalkohol, Menthol, Citronellol, Santalol. Zur quantitativen Bestimmung benutzt man ihr Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, mit dem sie sich beim Erhitzen zu Essigsäurestern umsetzen:

$$C_{10}H_{18}O + (CH_3CO)_2O = C_{10}H_{17}OCH_3CO + CH_3COOH.$$

Quantitativ erfolgt diese Umwandlung nur bei Borneol, Geraniol, Menthol, Citronelol und Santalol. Linalolol und Terpineol werden jedoch beim Kochen mit Acetanhydrid theilweise unter Wasserabspaltung zersetzt. Zur quantitativen Acetylirung[1]) werden 10 bis 20 ccm des Oeles mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 1—2 g trocknem Natriumacetat in einem mit eingeschliffenem Kühlrohr versehenen Kölbchen (Fig. 50) 1 bis 2 Stunden im gleichmässigen Sieden erhalten. Nach dem Erkalten setzt man zu dem Kolbeninhalt etwas Wasser und erwärmt $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade, um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu zersetzen, scheidet darauf das Oel im Scheidetrichter ab und wäscht so lange mit Sodalösung und Wasser nach, bis die Reaktion neutral ist.

Fig. 50.

Von dem mit wasserfreiem schwefelsaurem Natron getrockneten, acetylirten Oele werden 2 g nach dem auf Seite 256 beschriebenen Verfahren verseift. Die der Verseifungszahl entsprechende Menge des im ursprünglichen Oele enthaltenen Alkohols berechnet man nach folgenden Gleichungen:

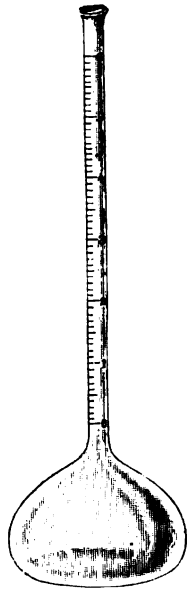
1. % Alkohol $C_{10}H_{18}O$ im ursprünglichen Oele $= \frac{a \times 15{,}4}{s - (a \times 0{,}042)}$
2. - - $C_{10}H_{20}O$ - - - $= \frac{a \times 15{,}6}{s - (a \times 0{,}042)}$
3. - - $C_{15}H_{26}O$ - - - $= \frac{a \times 22{,}2}{s - (a \times 0{,}042)}$

[1]) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1894, 65.

In diesen Formeln bezeichnet a die Anzahl der verbrauchten ccm Normal-Kalilauge, s die Menge des zur Verseifung verwandten acetylirten Oeles in Grammen.

Aldehydbestimmung durch die Bisulfitmethode von Schimmel & Co. Das Verfahren beruht auf der Eigenschaft einiger Aldehyde, mit Natriumbisulfit wasserlösliche Verbindungen einzugehen. Schüttelt man aldehydreiche Oele wie Kassiaöl, Ceylonzimmtöl (Zimmtaldehyd) oder Lemongrasöl (Citral) mit heisser koncentrirter Natriumbisulfitlösung durch, so geht der gesammte Aldehyd in die wässrige Lösung, während die übrigen Antheile des Oeles als wasserunlösliche Schicht obenauf schwimmen. Die Volumenabnahme, die das Oel bei diesem Process erlitten hat, entspricht seinem Gehalt an Aldehyd.

Fig. 51.



Zur Bestimmung[1]) verwendet man ein besonderes Glaskölbchen (Kassiakölbchen, Aldehydkölbchen Fig. 51) von ungefähr 100 ccm Inhalt, das mit einem ca. 13 cm langen Hals von 8 mm lichter Weite versehen ist, der in $^1/_{10}$ ccm eingetheilt ist. Der Hals fasst etwas über 6 ccm; der Nullpunkt der Skala befindet sich ein wenig oberhalb der Stelle, wo der Kolben in den Hals übergeht.

In dieses Kölbchen misst man mit einer Pipette genau 10 ccm Oel ab, setzt die gleiche Menge einer ungefähr 30 %-igen Lösung von Natriumbisulfit (saures schwefligsaures Natron) hinzu, schüttelt um und setzt es in ein kochendes Wasserbad. Nachdem das anfangs entstehende Gerinnsel flüssig geworden ist, fügt man nach und nach unter fortwährendem Erwärmen im Wasserbade und häufigem Umschütteln so viel Bisulfitlösung hinzu, bis das Kölbchen zu stark drei Vierteln gefüllt ist. Dann erwärmt man noch einige Zeit im Wasserbade, bis keine festen Partikelchen mehr in der Flüssigkeit schwimmen, die Salzlösung mit einem klaren Oel überschichtet und der Geruch nach Aldehyd verschwunden ist.

Nach dem Erkalten füllt man das Kölbchen mit Bisulfitlösung auf, sodass das Oel in den Hals steigt und die untere Grenze der Oelschicht genau mit dem Nullpunkte der Skala auf dem Flaschenhalse abschneidet. Die Anzahl ccm der nicht aldehydischen Bestandtheile liest man auf der Skala ab und findet durch Subtraktion von 10 den Aldehydgehalt.

Nach diesem Verfahren lässt sich der Gehalt nur bei solchen Oelen

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1890, 12.

genauer bestimmen, die relativ reich an Aldehyd sind, wie Kassiaöl, Zimmtöl und Lemongrasöl. Ganz unzureichend ist aber diese Bestimmung bei Citronenöl, das nur geringe Mengen (5—8 %) Aldehyde enthält.

Phenolbestimmung. Zur annähernd genauen Bestimmung schüttelt man ein abgemessenes Quantum des zu untersuchenden Oeles mit dünner (höchstens 5 %-iger) Natronlauge aus. Die Volumverminderung des Oeles zeigt dann die Menge der vorhandenen Phenole an. Zu dem Zwecke wird eine 60 ccm haltende Bürette bis zu dem den zehnten Kubikcentimeter bezeichnenden Theilstrich mit 5 %-iger Natronlauge angefüllt. Dann schichtet man 10 ccm des zu untersuchenden Oels darüber, verschliesst die Bürette mit einem gut passenden Kork, schüttelt kräftig um und lässt 12—24 Stunden stehen. Etwa an den Glaswänden haftende Oeltheilchen löst man durch Klopfen und Drehen der Bürette. Ist die Laugenschicht klar geworden, so liest man die Menge der nicht aus Phenolen bestehenden Bestandtheile an der Skala ab.

Dies Verfahren wird zur Thymolbestimmung im Thymian- und Ajowanöl, sowie zur Karvakrolbestimmung im Spanisch Hopfenöl angewandt, wenn es nur auf ungefähre Genauigkeit ankommt.

Rationeller, aber viel umständlicher ist das von Kremers und Schreiner[1]) ausgearbeitete Verfahren zur Bestimmung von Thymol und Karvakrol in ätherischen Oelen. Es ist eine Modifikation der von Messinger und Vortmann[2]) empfohlenen Methode und beruht darauf, dass Thymol in alkalischer Lösung von Jod als rothe Jodthymolverbindung gefällt wird, und dass man die im Ueberschuss zugefügte Jodmenge nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitriren kann. Jedes Molekül Thymol erfordert 4 Moleküle Jod zur Fällung.

Die Ausführung für Thymol, die sich etwas von der für Karvakrol unterscheidet, ist folgende:

5 ccm des zu untersuchenden Oeles werden abgewogen, in eine in $^1/_{10}$ ccm getheilte, mit Glasstopfen versehene Bürette gebracht und mit ungefähr dem gleichen Volumen Petroläther verdünnt. Nach Hinzufügung von 5 %-iger Natronlauge schüttelt man kräftig um und lässt absetzen. Sobald dies geschehen ist, lässt man die Lauge in einen Messkolben von 100 ccm Inhalt laufen und wiederholt die Ausschüttelung mit Lauge so oft, als noch eine Verminderung des Oelvolumens eintritt.

Die alkalische Thymollösung wird mit 5 %-iger Natronlauge auf 100 ccm oder, wenn es nothwendig sein sollte, auf 200 ccm aufgefüllt.

---

[1]) Pharm. Review 14 (1896), 221.

[2]) Berl. Berichte 23 (1890), 2753.

Zu 10 ccm dieser Lösung wird in einem Messkolben von 500 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung in geringem Ueberschuss zugefügt, wobei das Thymol als dunkelbraun gefärbte Jodverbindung ausgefällt wird. Um sich zu vergewissern, ob die zugesetzte Jodmenge hinreichend ist, entnimmt man einige Tropfen der Flüssigkeit dem Kolben und fügt im Reagensrohr einige Tropfen Salzsäure zu. Bei genügender Jodmenge zeigt die Flüssigkeit die braune Jodfarbe, im anderen Falle ist sie durch ausgeschiedenes Thymol milchig. Ist Jod im Ueberschuss anwesend, so wird die Lösung im Messkolben mit verdünnter Salzsäure angesäuert und auf 500 ccm verdünnt. In 100 ccm der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die Menge des überschüssigen Jods durch Titration mit $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung.

Zur Berechnung werden die verbrauchten Kubikcentimeter mit 5 multiplicirt und von der Anzahl der angewandten Kubikcentimeter Natriumthiosulfatlösung abgezogen, woraus sich die Menge des durch das Thymol verbrauchten Jods ergiebt. Jeder Kubikcentimeter verbrauchter $^1/_{10}$ N.-Jodlösung entspricht 0,003741 g Thymol.

Aus der in der alkalischen Lösung gefundenen Thymolmenge ist der Procentgehalt des ursprünglichen Oeles leicht festzustellen.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{14}O + 4J + 2NaOH = C_{10}H_{12}J_2O + 2NaJ + 2H_2O.$$

Bei der Bestimmung des Karvakrols muss man eine kleine Abänderung eintreten lassen, weil sich das Karvakroljodid milchig ausscheidet. Um einen Niederschlag zu erhalten, wird die Mischung nach dem Hinzufügen des Jods kräftig geschüttelt und filtrirt. Erst nachdem dies geschehen ist, säuert man die Flüssigkeit mit Salzsäure an und verfährt genau so, wie beim Thymol. Die Berechnung bleibt dieselbe.

Die Eugenolbestimmung im Nelken- und Nelkenstielöl nach dem Ausschüttelungsverfahren mit Natronlauge giebt nur unbefriedigende Resultate. Man wendet daher besser die Methode von Thoms[1]) an, nach der das in seine Benzoylverbindung übergeführte Eugenol abgeschieden und zur Wägung gebracht wird.

In einem ca. 150 ccm fassenden, tarirten Becherglase werden 5 g Nelkenöl mit 20 g Natronlauge (15 % Na OH enthaltend) übergossen und 6 g Benzoylchlorid zugefügt. Man schüttelt kräftig um, wobei eine starke Erwärmung stattfindet, bis das Reaktionsgemisch gleichmässig vertheilt ist. Die Esterbildung vollzieht sich in wenigen Minuten. Nach dem Erkalten fügt man 50 ccm Wasser hinzu, erwärmt, bis der krystallinisch erstarrte Ester wieder ölförmig geworden ist, und lässt abermals erkalten.

[1]) Berichte der pharm. Gesellschaft 1 (1891), 283.

Man filtrirt nun die überstehende klare Flüssigkeit ab, übergiesst den im Becherglase zurückgehaltenen Krystallkuchen von Neuem mit 50 ccm Wasser, erwärmt bis zum Schmelzen des Esters wiederum auf dem Wasserbade, filtrirt nach dem Erkalten und wiederholt das Auswaschen in gleicher Weise nochmals mit 50 ccm. Das überschüssige Natron sowie das Natronsalz ist dann entfernt.

Nachdem etwa auf das Filter gelangte Krystallblättchen in das Becherglas zurückgebracht worden sind, wird das noch feuchte Benzoyleugenol sogleich mit 25 ccm Alkohol von 90 Gewichtsprocent übergossen, auf dem Wasserbade unter Umschwenken erwärmt, bis Lösung erfolgt ist: das Umschwenken des vom Wasserbade entfernten Becherglases wird so lange fortgesetzt, bis das Benzoyleugenol in kleinkrystallinischer Form auskrystallisirt ist. Das ist nach wenigen Minuten der Fall. Man kühlt sodann auf eine Temperatur von 17° ab, bringt den Niederschlag auf ein Filter von 9 cm Durchmesser und lässt das Filtrat in einen graduirten Cylinder laufen. Es können bis gegen 20 ccm desselben mit dem Filtrate angefüllt werden; man drängt die auf dem Filter noch im Krystallbrei vorhandene alkoholische Lösung mit so viel Alkohol von 90 Gewichtsprocent nach, dass das Filtrat im Ganzen 25 ccm beträgt, bringt das noch feuchte Filter mit dem Niederschlag in ein Wägegläschen (letzteres war vorher mit dem Filter bei 101° ausgetrocknet und gewogen) und trocknet bei 101° bis zum konstanten Gewicht. Von 25 ccm 90%-igen Alkohols werden bei 17° 0,55 g reines Benzoyleugenol gelöst, welche Menge dem Befunde hinzugezählt werden muss.

Bezeichnet a die gefundene Menge Benzoësäureester, b die angewandte Menge Nelkenöl (gegen 5 g) und filtrirt man 25 ccm alkoholischer Lösung vom Ester unter den oben erläuterten Bedingungen ab, so findet man den Procentgehalt des Nelkenöls an Eugenol nach der Formel:

$$\frac{4100\ (a + 0{,}55)}{67 \cdot b}.$$

Diese Formel resultirt aus den beiden Gleichungen:
(Benzoyleugenol) (Eugenol)

$$268 : 164 = (a + 0{,}55) : \text{Gefundene Menge Eugenol}$$

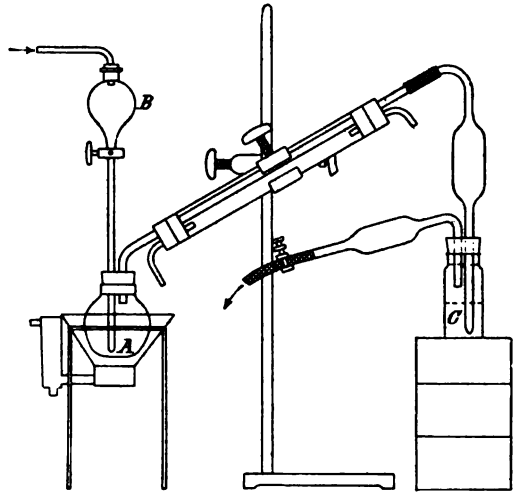
$$\text{Eugenol} = \frac{164 \cdot (a + 0{,}55)}{268}$$

$$\text{Daher } b : \frac{164 \cdot (a + 0{,}55)}{268} = 100 : x$$

$$x = \frac{1{,}64\ (a + 0{,}55) \cdot 100}{268 \cdot b} = \frac{4100\ (a + 0{,}55)}{67 \cdot b}.$$

Zur Bestimmung von Phenolen in ätherischen Oelen wird von Schryver[1]) die Eigenschaft des Natriumamids, $NaNH_2$, sich mit Phenolen — ebenso wie mit Alkoholen und mit Wasser — unter Bildung von Ammoniak zu zersetzen, verwerthet. Das im Folgenden beschriebene Verfahren eignet sich, wie von dem Autor gezeigt worden ist, zur Bestimmung des Eugenols im Nelkenöl und des Thymols im Thymianöl, ausserdem ist es anwendbar zur Gehaltsermittelung von Phenolen, wie Karbolsäure, Kresol, Guajakol etc.

Fig. 52.



Natriumamid reagirt mit Phenol nach der Gleichung

$$NaNH_2 + C_6H_5OH = NaOC_6H_5 + NH_3.$$

Das entwickelte Ammoniak kann in einer Vorlage aufgefangen und durch Titration bestimmt werden.

Etwa 1 g Natriumamid wird zu feinem Pulver zerrieben, zwei- oder dreimal durch Dekantiren mit etwas Benzol gewaschen und in einen 200 ccm haltenden, weithalsigen Kolben *A* (Fig. 52) gebracht, der mit einem Scheidetrichter *B* und einem schräg nach oben gerichteten Kühler verbunden ist. In diesen Kolben bringt man 50—60 ccm thiophenfreies Benzol und kocht auf dem Wasserbade, indem man gleichzeitig von Kohlensäure befreite Luft durch den unter die Oberfläche der Flüssigkeit eintauchenden Scheidetrichter saugt. Nach 10 Minuten langem

[1]) A new method for the analysis of commercial phenols. Journ. of the Soc. of Chemic. Industry 18 (1899) No. 6. Vgl. Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1899, 60.

Kochen sind die letzten am Natriumamid anhaftenden Spuren von Ammoniak entfernt. Die mit dem Kühler verbundene Vorlage *C* wird mit ca. 20 ccm N.-Schwefelsäure beschickt. Alsdann lässt man eine Lösung von 1—2 g des zu untersuchenden Phenols oder ätherischen Oels langsam durch den Scheidetrichter zu dem siedenden Gemisch von Natriumamid und Benzol laufen, spült den Scheidetrichter mit etwas Benzol aus und saugt so lange Luft durch den siedenden Inhalt des Apparates, bis alles Ammoniak in der Vorlage absorbirt ist, wozu gewöhnlich $^5/_4$ Stunden nothwendig sind. Nun wird die überschüssige Schwefelsäure in der Vorlage mit Natriumkarbonatlösung titrirt, wobei man als Indikator Methylorange benutzt. Das Resultat wird in Procenten des Phenols ausgedrückt oder aber, besonders bei Oelen unbekannter Zusammensetzung, durch die Hydroxylzahl. Als Hydroxylzahl bezeichnet Schryver die Anzahl der ccm N.-Schwefelsäure, die nothwendig ist, um das von 1 g Substanz unter den obigen Bedingungen entwickelte Ammoniak zu neutralisiren. Da Natriumamid durch Wasser leicht zersetzt wird, so muss von dem zu untersuchenden Phenol oder ätherischen Oel jede Spur von Feuchtigkeit entfernt werden, weil man sonst viel zu hohe Resultate erhalten würde. Es hat aber das vollständige Trocknen dieser Substanzen, wie man weiss, seine grossen Schwierigkeiten. Schryver bestimmt deshalb die Hydroxylzahl zunächst in der rohen Substanz, bringt dann ein gewogenes Quantum davon in Benzol, entfernt alle Feuchtigkeit aus dieser Lösung durch Erwärmen mit geschmolzenem Natriumacetat und macht mit derselben eine zweite Bestimmung. Auf diese Weise lässt sich sowohl der Wassergehalt wie auch die Menge des Phenols genau bestimmen. Da Alkohole mit Natriumamid in demselben Sinne reagiren wie Phenole, so sind solche Oele von der Untersuchung nach dieser Methode ausgeschlossen, die, wie beispielsweise das smyrnaische Origanumöl neben dem Phenol (Karvakrol) noch einen Alkohol (Linalool) enthalten. Selbstverständlich ist, dass die zu prüfenden Oele frei von Spiritus sind.

Bestimmung des Isosulfocyanallyls im Senföl. Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Schwefels im Senföl ist von Gadamer[1]) ausgearbeitet worden. Das Senföl wird durch Ammoniak in Thiosinamin übergeführt und dieses durch ammoniakalische Silberlösung in Allylcyanamid, Schwefelsilber und Ammoniumnitrat verwandelt:

$$C_3H_5NCS + 3NH_3 + 2AgNO_3 = Ag_2S + NCNH.C_3H_5 + 2NH_4NO_3.$$

Zum glatten Verlauf dieser Reaktion ist ein grosser Ueberschuss von Silbernitrat nothwendig. Das nicht verbrauchte Silbernitrat wird mit $^1/_{10}$ N.-Rhodanammoniumlösung zurücktitrirt.

[1]) Archiv. d. Pharm. 237 (1899), 110 u. 372.

Zur Prüfung wird das Senföl zunächst in Senfspiritus (Spiritus sinapis des deutschen Arzneibuches) übergeführt, indem 2 g desselben mit 98 g Weingeist gemischt werden.

5 ccm des Senfspiritus (= 4,2 g) werden in einem Messkolben von 100 ccm Inhalt mit 50 ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlösung und 10 ccm Ammoniakflüssigkeit (spec. Gewicht 0,960) versetzt und wohl verschlossen 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehengelassen. Nach dem Auffüllen zur Marke wird in 50 ccm des klaren Filtrats, nach Zusatz von 6 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,153), der Gehalt an überschüssigem Silbernitrat durch Titriren mit $^1/_{10}$ N.-Rhodanammoniumlösung bestimmt. Als Indikator benutzt man Ferriammoniumsulfatlösung oder Ferrisulfatlösung.

Da einem Molekül Allylsenföl (Mol.-Gew. 99) zwei Moleküle Silbernitrat (Mol.-Gew. 340) entsprechen, so ist 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlösung (= 0,017 g $AgNO_3$) 0,00495 g Allylsenföl gleichwerthig.

Grützner[1]) führt das Allylsenföl in Thiosinamin über, oxydirt dieses mit Natriumsuperoxyd und bringt die entstandene Schwefelsäure zur Wägung. Da dies Verfahren umständlicher ist als das von Gadamer, so giebt man letzterem den Vorzug. Reines, natürliches, durch Destillation von eingemaischtem Senfsamen gewonnenes Senföl enthält mindestens 28,6 % Schwefel oder 88,48 % Isothiocyanallyl. Bei der Untersuchung des Senföls nach dem beschriebenen Verfahren ist darauf zu achten, dass es keinen beigemischten Schwefelkohlenstoff enthält, da dieser mit Ammoniak und Silbernitrat behandelt ebenfalls Schwefelsilber ausscheidet, und somit das Resultat der Bestimmung stark beeinflusst.

Nachweis und Bestimmung von Blausäure. Zur Unterscheidung des blausäurefreien Bittermandelöls von blausäurehaltigem werden 10—15 Tropfen des betreffenden Oels mit 2—3 Tropfen ca. 30 %-iger oder einer entsprechenden Menge verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Nach Hinzufügen einiger Tropfen oxydhaltiger Ferrosulfatlösung schüttelt man abermals um und säuert mit verdünnter Salzsäure an, worauf sich der Eisenoxyduloxydniederschlag löst und bei Gegenwart von Blausäure die charakteristische blaue Fällung von Berlinerblau eintritt.

Für die quantitative Blausäurebestimmung in ätherischen Oelen sind verschiedene maassanalytische Methoden vorgeschlagen worden, die aber theilweise recht schlechte Resultate liefern. Am meisten bewährt hat sich das folgende gewichtsanalytische Verfahren: Man wägt ca. 1 g Oel genau ab, löst es in der 10—20fachen Menge Alkohols und fügt 10 g chlorfreier alkoholischer Ammoniaklösung zu. Nach kurzem Stehen setzt man eine wässrige Lösung von 1 g Silbernitrat hinzu und säuert mit Salpetersäure an. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, sammelt

[1]) Archiv d. Pharm. 237 (1899), 185.

man das Cyansilber auf einem getrockneten und gewogenen Filter, wäscht es sorgfältig mit Wasser aus und trocknet es bei 100° bis zum konstanten Gewicht.

Der so erhaltene Silberniederschlag enthält die gesammte in dem Oele enthaltene Blausäure, während ohne die vorhergehende Behandlung mit Ammoniak, durch die das Phenyloxyacetonitril erst aufgeschlossen wird, nur ein Theil der Blausäure bestimmt würde.

Die Berechnung geschieht nach der Gleichung:

$$\overset{134}{(Ag\,CN)} : \overset{27}{CN\,H} = \text{gefundene Menge } Ag\,CN : x.$$

Nachweis von Chlor. Bei der Darstellung des künstlichen Bittermandelöls oder Benzaldehyds aus Benzylchlorid oder Benzylidenchlorid gelangen stets grössere oder kleinere Mengen gechlorter Produkte in dasselbe. Da der künstliche Benzaldehyd vielfach zum Verfälschen des echten Bittermandelöls verwendet wird, so kann man seine Gegenwart durch den Nachweis von Chlor darthun. Ebenso ist auch der synthetisch dargestellte Zimmtaldehyd meist chlorhaltig, und die Auffindung von Chlor im Zimmtöl würde eine Verfälschung mit dem künstlichen Aldehyd beweisen. Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass gegenwärtig auch synthetischer, chlorfreier Benz- und Zimmtaldehyd im Handel sind.

Zum Chlornachweis wird in eine kleine Porzellanschale, die in einer grösseren von etwa 20 cm Durchmesser steht, ein fidibusartig zusammengefaltetes und mit dem zu untersuchenden Oel getränktes Stückchen Filtrirpapier gebracht und angezündet. Dann wird schnell ein bereit gehaltenes, etwa 2 Liter fassendes, innen mit destillirtem Wasser befeuchtetes Becherglas darübergestürzt. Die Verbrennungsgase schlagen sich an den feuchten Wänden des Becherglases nieder und werden mit wenig destillirtem Wasser auf ein Filter gespült. Das Filtrat darf nach Zusatz von Silbernitratlösung keine Trübung, noch viel weniger aber einen Niederschlag von Chlorsilber geben. Echtes, d. h. auf natürlichem Wege aus Mandeln oder Pfirsichkernen destillirtes Oel giebt niemals eine Chlorreaktion.

Diese Prüfungsmethode hat sich als untrüglich erwiesen. Der Sicherheit wegen mache man bei jeder Begutachtung die Gegenprobe mit reinem Destillat, da Täuschungen vorkommen können, wenn das Wasser und die Gefässe nicht vollständig frei von Salzsäureverbindungen sind.

Nachweis von Spiritus. Auf die bei ätherischen Oelen häufig vorkommende Verfälschung mit Spiritus wird man zuerst durch die Erniedrigung des specifischen Gewichts aufmerksam.

In Wasser fallende Tropfen eines spiritushaltigen Oels bleiben nicht, wie es bei reinen Oelen der Fall ist, klar und durchsichtig, sondern sie erscheinen undurchsichtig und milchig getrübt.

Um den Alkohol zu trennen und zu identificiren, erhitzt man das verdächtige Oel bis zum beginnenden Sieden, fängt die zuerst übergegangenen Tropfen in einem Reagensglase auf und filtrirt, um mitübergerissene Oeltröpfchen zu entfernen, durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter. Nachdem das Filtrat mit verdünnter Kalilauge stark alkalisch gemacht ist, versetzt man es nach dem Erwärmen auf 50—60° bis zur bleibenden Gelbfärbung mit einer Lösung von Jod in Jodkalium. Bei Gegenwart von Alkohol scheiden sich nach einiger Zeit auf dem Boden der Flüssigkeit Kryställchen von Jodoform ab. Zu berücksichtigen ist, dass auch Aceton, Essigäther sowie niedere Aldehyde unter den gleichen Bedingungen die Jodoformreaktion geben.

Schüttelt man in einem graduirten Cylinder ein abgemessenes Quantum eines spiritushaltigen Oeles mit Wasser durch, so entspricht die Zunahme der Wasserschicht ungefähr der Menge des anwesenden Spiritus. Aus dem Wasser kann man den Alkohol durch Destillation absondern und in der oben beschriebenen Weise kennzeichnen.

Der Alkoholgehalt eines verfälschten Oels lässt sich auch durch Vergleich der specifischen Gewichte des Oeles, vor und nach dem Ausschütteln mit Wasser, ermitteln.

Nachweis von fettem Oel. Giebt ein ätherisches Oel selbst mit grösseren Mengen 90 %-igen Alkohols keine klare Lösung und hinterlässt es beim Verdunsten auf Schreibpapier einen dauernden Fettfleck, so kann man ziemlich sicher auf eine Verfälschung mit fettem Oel schliessen. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass besonders die durch Pressung gewonnenen Agrumenöle, z. B. Bergamott-, Citronen- und Pomeranzenöl auf Papier ähnliche dauernde Flecken hervorrufen; diese Oele sind aber löslich in 90 %-igem Alkohol und der Flecken rührt nicht von fettem Oele her. Zum Nachweis des fetten Oeles destillirt man das flüchtige Oel mit Wasserdampf, den man hindurchleitet, ab oder verdunstet es in einem Schälchen auf dem Wasserbade. Der Rückstand ist, wenn er aus Fett besteht, unlöslich in 70- und 90 %-igem Alkohol (nur Ricinusöl ist löslich in 90 %-igem Alkohol, unlöslich jedoch in 70 %-igem); er entwickelt, wenn er mit Kaliumbisulfat im Reagensrohre erhitzt wird, stechende Dämpfe von Akroleïn, lässt sich mit alkoholischer Kalilauge verseifen und liefert eine zwischen 180 und 200 liegende Verseifungszahl.

Nachweis von Mineralöl. Petroleum, Mineralöl oder Mineralölfraktionen sind selbst im stärksten Alkohol so gut wie unlöslich, weshalb sie in ätherischen Oelen leicht zu entdecken sind. Das anfangs trübe Gemisch eines mit Mineralöl verfälschten ätherischen Oeles mit 90 %-igem Alkohol klärt sich schnell beim Stehen und das abgeschiedene Mineralöl schwimmt als ölige Schicht auf dem Spiritus. Das mit Alkohol wieder-

holt ausgewaschene Mineralöl wird als solches durch seine Beständigkeit gegen Kalilauge, sowie gegen koncentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure erkannt.

Um Petroleum in Terpentinöl quantitativ zu bestimmen lässt man nach Burton[1]) zu 100 ccm des verfälschten Oeles, das sich in einem geräumigen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindet, aus einem Tropftrichter langsam und unter guter Kühlung 300 ccm rauchender Salpetersäure zutropfen, wäscht das Reaktionsprodukt mit heissem Wasser aus und wiegt das übrigbleibende Petroleum.

Nachweis von Terpentinöl. Die häufigste bei ätherischen Oelen beobachtete Verfälschung besteht in einem Zusatz von Terpentinöl. Der Nachweis wird bei solchen Oelen, die im reinen Zustande kein Pinen — den Hauptbestandtheil des Terpentinöls — enthalten, dadurch geführt, dass man diesen Kohlenwasserstoff durch oft wiederholte fraktionirte Destillation isolirt, indem man die um 160° siedenden Antheile getrennt auffängt und durch charakteristische Derivate identificirt. Hierzu sind besonders geeignet das Nitrosochlorid und die daraus dargestellten Basen Pinennitrolbenzylamin oder -piperidin.

Nach der Vorschrift von Wallach[2]) werden je 50 g der betreffenden Fraktion, Eisessig und Aethylnitrit (oder Amylnitrit) durch eine Kältemischung gut abgekühlt und in das Gemenge nach und nach 15 ccm rohe (33%) Salzsäure eingetragen. Das Nitrosochlorid scheidet sich bald krystallinisch ab; durch Absaugen mit der Wasserstrahlluftpumpe und Auswaschen mit kaltem Alkohol wird es genügend rein erhalten, um weiter verarbeitet zu werden. Ein Theil des Nitrosochlorids wird mit Kalilauge verseift und in das bei 132° schmelzende Nitrosopinen[3]) übergeführt. Zu einem andern Theile setzt man eine überschüssige alkoholische Lösung von Benzylamin oder Piperidin[4]), erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade und scheidet das entstandene Nitrolamin durch Zusatz von Wasser aus; der Schmelzpunkt des Pinennitrolpiperidins liegt bei 118 bis 119°, der des Pinennitrolbenzylamins bei 122—123°.

Bei ätherischen Oelen, die Pinen als natürlichen Bestandtheil enthalten, wird die Verfälschung mit Terpentinöl durch die Veränderung der physikalischen Konstanten, wie specifisches Gewicht, Löslichkeit und Drehungsvermögen erkannt. In Bezug auf das optische Verhalten ist zu beachten, dass es sowohl rechts- wie linksdrehendes Terpentinöl giebt.

[1]) Chem. Centrbl. 1890, I, 882.
[2]) Liebig's Annalen 245 (1888), 251; 253 (1889), 251.
[3]) Wallach und Lorentz, Liebig's Annalen 258 (1891), 198.
[4]) Wallach, Liebig's Annalen 245 (1888), 253; 252 (1889), 130.

Rohstoffe, Erzeugnisse und Hülfsprodukte der Zuckerfabrikation[1]).

Von

Dr. Edmund O. von Lippmann und **Dr. Georg Pulvermacher** in Halle a. d. S.

I. Die Zuckerrübe.

Richtigkeit und praktischer Werth der Untersuchung sind in hohem Maasse von einer sorgfältigen Entnahme wirklich zutreffender Durchschnittsproben[2]) abhängig, besonders da die Rüben ein höchst ungleichmässiges Material darstellen; denn nicht nur sind die Unterschiede im Zuckergehalte verschiedener, auf demselben Felde gewachsener Rüben häufig sehr gross, sondern auch in der einzelnen Rübe ist der Zucker keineswegs gleichmässig vertheilt. Sollen Durchschnittsproben ganzer Rüben gesammelt werden, so verwendet man am besten die zur Ermittelung der „Schmutzprocente" während des Entladens der Wagen oder Waggons

[1]) Vorbemerkung. Es lag nicht in der Absicht der Verfasser, sämmtliche vorgeschlagene Untersuchungsweisen zu besprechen oder zu kritisiren, sie mussten sich vielmehr der Hauptsache nach darauf beschränken, die zumeist üblichen und praktisch genügend bewährten Methoden anzuführen und zu beschreiben, wobei ausserdem in mancher Hinsicht auf die übrigen Theile des vorliegenden Werkes zu verweisen war. Im Ganzen wurde jene Kürze angestrebt, die für Berufschemiker genügt, und die Anordnung so getroffen, dass jedes principiell wichtige Verfahren da, wo es zum ersten Male auftaucht, auch gleich erschöpfend abgehandelt wird, so dass alles Zugehörige sich an dieser einen Stelle möglichst vereinigt findet. Der Natur der Sache nach sind Lücken und Irrthümer wohl unausbleiblich, und die Verfasser ersuchen die Leser, sie freundlichst auf solche aufmerksam zu machen. — Herr Prof. Dr. A. Herzfeld in Berlin hatte die Güte, eine Korrektur dieses Abschnittes mitzulesen, und verschiedene werthvolle Bemerkungen und Zusätze beizufügen.

[2]) Vgl. Claassen, Vereinszeitschrift 1896, S. 98. Korrespondenzblatt 1893, No. 11.

entnommenen Proben, deren Gesammtgewicht stets mindestens einige Centner beträgt; infolgedessen ist, da man nicht die ganze Menge auf einmal verarbeiten kann, eine weitere Auswahl nöthig, die unter allen Umständen mit gewissen Willkürlichkeiten verbunden bleibt, ja dem Wesen der Sache nach gar nie eine wirklich ganz entsprechende sein kann. Die ausgewählten Rüben werden gewaschen und durch Abschneiden der Köpfe sowie der dünneren Schwanztheile von den zur Verarbeitung auf Zucker ungeeigneten Theilen befreit. Gefrorene Rüben lässt man vor der Untersuchung erst allmählich in einem mässig warmen Raume aufthauen.

Die Untersuchung bestimmter, z. B. von auswärts eingeschickter Rübensendungen erfolgt am besten gemäss der, hierzu von den österreichischen Chemikern besonders vereinbarten Vorschrift[1]). Zur Erzielung einer richtigen Durchschnittsprobe sind, falls nur wenige Wurzeln eingesendet wurden, sämmtliche Rüben zu zerkleinern (s. unten); ist eine grössere Anzahl von Rüben vorhanden, so wird von jeder ein ihrer Grösse entsprechender aliquoter Theil (ein Ausschnitt oder Segment der Länge nach) zur Zerkleinerung gebracht. Zu einer Probe, also zu einer Zuckerbestimmung, sollen höchstens 30 Rüben benutzt werden. Enthält das eingesandte Muster mehr als 30 Rüben, so wird es in mehrere kleinere Muster von gleichem Gewichte getheilt, und der arithmetische Durchschnitt sämmtlicher Befunde gilt als Zuckergehalt des Gesammtmusters.

Um gleichartige Musterproben, z. B. zur Versendung behufs Analyse durch zwei verschiedene Handelschemiker zu erhalten, sind die betreffenden Rüben nach dem Köpfen und Putzen jede für sich zu wägen und dann dem Gewichte, oder (entsprechend dem Augenscheine) der Grösse nach, und zwar mit dem niedrigsten (kleinsten) Gewichte beginnend und mit dem höchsten (grössten) endend, in eine Reihe zu legen. Die Rüben 1, 3, 5, 7, 9 u. s. f., bilden die eine, die Rüben 2, 4, 6, 8, 10 u. s. f., die zweite Probe.

Damit auf die eventuelle Austrocknung und die durch sie veränderte Zusammensetzung der Rüben Rücksicht genommen werden könne, ist bei Absendung der Proben das Gesammtgewicht der gereinigten Rüben zu ermitteln und dem untersuchenden Chemiker mitzutheilen.

Viel leichter als von ganzen Rüben lässt sich eine zutreffende Durchschnittsprobe von den frischen Rübenschnitzeln erhalten. Man entnimmt diese in möglichst kurzen Zwischenräumen vom Schnitzeltransporteur und sammelt die gleich grossen Proben in einem gut verschliess-

[1]) Jahr- und Adressenbuch der Zuckerfabriken und Raffinerien Oesterreich-Ungarns. 1899/1900, S. 80.

baren Gefässe; mechanische (selbstthätige) Probenehmer haben sich zu diesem Zwecke noch nicht genügend bewährt.

Rüben sowohl wie Rübenschnitzel müssen zum Zwecke der Untersuchung in ausreichender Menge einer weitgehenden Zerkleinerung unterworfen werden, bei der jeder Saftverlust zu vermeiden ist. Aus ersteren wird mit Hilfe der Kiehle'schen Rübenschleifmaschine oder der Rübenbohrmaschine von Keil und Dolle[1]) oder der, besonders in Oesterreich sehr verbreiteten Perner'schen Reibe, aus letzteren durch die ebenfalls von Kiehle konstruirte Quetschmühle[2]) ein äusserst feiner, sog. „unfühlbarer, geschliffener" Brei gewonnen. Ein gröberer, aber gleichmässig zertheilter Brei, der jedoch für gewisse Zwecke noch vollständig genügt, wird aus Rüben mittelst Handreiben, aus Schnitzeln mittelst der bekannten neuerdings sehr verbesserten Fleischhackmaschinen erzeugt. Erwähnt sei schliesslich noch die von Dehne in Halberstadt konstruirte Bohrmaschine[3]), sowie jene von M. Wahrendorf in Oschersleben, die angeblich ohne motorischen, ja selbst ohne indirekten Handbetrieb (d. h. ohne Schwungrad und Transmission), stets sehr gleichmässigen Brei ohne allen Saftverlust ergiebt. Alle diese Apparate sind stets in mechanisch tadellosem Zustande und peinlich rein und sauber zu erhalten.

Der Brei wird vor dem Gebrauche sorgfältig durchgemischt und in mit Deckel verschliessbare Gefässe gebracht; die für die Einzelbestimmungen nöthigen Quantitäten sind wegen der geringen Haltbarkeit und der durch den starken Wassergehalt bedingten leichten Veränderlichkeit des Breies möglichst schnell hintereinander abzuwägen, und die Gefässe nach jeder Probeentnahme wieder zu bedecken.

A. Bestimmung des Zuckergehaltes.

Die zur Zuckerbestimmung abzuwägende Substanzmenge beträgt 26,048 g. Diese Menge ist das „Normalgewicht" für den in Deutschland üblichen Polarisationsapparat von Soleil-Ventzke-Scheibler, dessen Einrichtung und Gebrauch, namentlich in den verschiedenen, von Schmidt und Haensch erdachten Modifikationen, als bekannt vorausgesetzt wird[4]).

---

[1]) Vereinszeitschrift 1889, S. 584; vgl. auch Frühling und Schulz, Anleitung, 1897, S. 172.

[2]) Vereinszeitschrift 1892, S. 281.

[3]) Centralblatt für die Zuckerindustrie der Welt 1897, S. 65.

[4]) Den käuflichen Apparaten sind überdies stets genaue Gebrauchsanweisungen beigegeben. — Ueber die Kontrolle der Apparate durch Normalquarzplatten, und die grossen Fehler, die hierbei Pressungen dieser Platten (und infolge dessen auch wechselnde Temperaturen!) veranlassen können, s. Herzfeld, Vereinszeitschrift 1899, 1, und Wiechmann, ebd., S. 266.

Die Theilung der Skala ist eine solche, dass 26,048 g Zucker, zu 100 ccm gelöst, bei einer Röhrenlänge von 200 mm und einer Temperatur von 17,5° C. die Polarisationsebene um 100° drehen, so dass jeder Theilstrich der Skala einer Zuckermenge von 0,26048 g in 100 ccm Lösung entspricht. Wägt man daher von irgend einem Zucker oder zuckerhaltigen Stoffe 26,048 g ab, löst zu 100 ccm, und bestimmt die Ablenkung in einem 200 mm langen Rohre bei 17,5° C., so erhält man ohne weitere Rechnung den Procentgehalt der angewandten Substanz an Zucker.

Ein für allemal sei hier sogleich bemerkt, dass nach Herzfeld's Untersuchungen (a. a. O.) genaue und richtige polarimetrische Resultate nur dann zu erzielen sind, wenn die Temperatur der Polarimeter, der sämmtlichen Geräthe und der Arbeitsräume vor Anstellung der Versuche mindestens drei Stunden lang konstant erhalten wurde; weicht die Beobachtungstemperatur um mehr als einige Grade C. von der Justirungstemperatur (meist 17,5 oder 20° C.) ab, so genügt die blosse Einstellung des Nullpunktes nicht mehr zur Kontrolle des Apparates, weil sich mit der Temperatur auch der Werth der Skala ändert. In diesem Falle muss man den Werth der Quarzplatten mittelst einer Normallösung chemisch reinen Zuckers für eine bestimmte (z. B. die in der Regel herrschende) Temperatur feststellen, diese aber dann auch bei allen übrigen Analysen einhalten. Anderenfalls sind bedeutende und ihrer Grösse nach wechselnde Fehler ganz unvermeidlich.

Zur Zeit gelangen in der Praxis hauptsächlich fünf Methoden der Zuckerbestimmung in der Rübe zur Ausübung; das alte Verfahren der Zuckerbestimmung im Safte, durch Polarisation des Presssaftes und Umrechnung „auf Rübe" mittelst eines „Saftgehalt-Faktors" von 0,95, ist nämlich, als willkürlich und gänzlich unzuverlässig, unbedingt zu verwerfen. Unter diesen fünf Methoden ist es allein die, ursprünglich von Scheibler[1]) angegebene, von Sickel[2]) verbesserte

alkoholische Extraktion,

die wissenschaftliche Genauigkeit besitzt, und daher, richtige Ausführung vorausgesetzt, auch stets richtige und genaue Zahlen liefert; sie bietet den wesentlichen Vortheil, dass man sich jederzeit davon überzeugen kann, ob alle polarisirende, lösliche Substanz wirklich ausgelaugt ist, eine Kontrolle, die bei den vier verschiedenen ***Digestionsmethoden*** in gleicher Weise nicht möglich erscheint.

Der zur Ausführung der alkoholischen Extraktion in Gebrauch stehende Apparat ist der von Sickel abgeänderte Soxhlet'sche Heber-

[1]) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie III, S. 242.
[2]) Vereinszeitschrift 1879, S. 692.

extraktionsapparat[1]), der in Fig. 53 dargestellt ist. Er besteht aus dem unten geschlossenen, zur Aufnahme des Rübenbreies bestimmten Glascylinder *A* mit dem weiteren Ansatzrohre *B*. An die tiefste Stelle von *A* ist ein dünnes Heberrohr *D* angesetzt, das, dicht anliegend,

Fig. 53.

etwa bis zur halben Höhe von *A* aufsteigt, dann abwärts führt, und in *B* einmündet. Andererseits ist durch das weitere Rohr *C* eine Verbindung zwischen *B* und dem oberen Theile von *A* hergestellt. Auf *A* wird ein Kühler befestigt, während *B* mit einem, einen erweiterten Hals besitzenden 100 ccm-Kölbchen verbunden ist. Auf den Boden von *A* legt man ein feines Drahtnetz, um zu verhüten, dass Breitheile in das Rohr *D* gelangen und dieses verstopfen. Die auf der Tarirschale abgewogene

[1]) Vgl. auch Baumann, Vereinszeitschrift 1890, S. 689.

Menge groben Rübenbreies (26,048 g) wird in dieser vor[1]) dem Einbringen in den Extraktionsapparat mit 3 ccm Bleiessig[2]) versetzt.

Dieser direkte Bleiessigzusatz hat nicht nur den Zweck, Nichtzuckerstoffe unlöslich an Blei zu binden, sondern wirkt auch auf den Quellungszustand des Markes in günstiger Weise ein, und vermindert dadurch die Extraktionsdauer.

Bei Anwendung von geschliffenem Rübenbrei mischt man diesen vor dem Einfüllen in den Extraktionsapparat zweckmässiger Weise mit reinen Glasperlen, um eine möglichst gleichmässige Vertheilung des Breies zu bewirken und Bildung von Klumpen zu verhindern.

Man bringt nun den Inhalt der Schale mit Hilfe eines Glasstabes verlustlos in das Rohr *A* ein, spült mit 90-procentigem Alkohol nach, und giebt noch so viel Alkohol zu, dass die Flüssigkeit noch etwas unterhalb der oberen Heberkrümmung steht. Der zu dem Apparate gehörige 100 ccm-Messkolben soll vor Beginn der Untersuchung etwa 75 ccm 90-procentigen Alkohol enthalten. Nach Verbindung mit dem Kühler wird der so beschickte Apparat im siedenden Wasserbade erhitzt. Die Alkoholdämpfe gelangen durch *B* und *C* in den oberen Theil von *A* und werden im Kühler kondensirt, so dass die Tropfen auf den Rübenbrei fallen. Sobald nun die Flüssigkeit in *A* den höchsten Punkt der Heberkrümmung etwas überschritten hat, tritt der Heber in Thätigkeit, und die gesammte alkoholische Zuckerlösung fliesst in den Kolben ab. Dieses Hinaufdestilliren und selbstthätige Abhebern lässt man sich so oft wiederholen, bis in einigen Tropfen der vom Brei abfliessenden Flüssigkeit kein Zucker mehr nachweisbar ist; das wird nach höchstens etwa zweistündiger Extraktion der Fall sein, oft aber auch schon binnen kürzerer Zeit.

Die erwähnte Prüfung auf Zucker geschieht mittelst der Ihl'schen[3]), von Müller und Ohlmer[4]) weiter ausgebildeten α-Naphtolreaktion. Diese Reaktion ist nach Thiele[5]) am empfindlichsten, wenn man 0,5 ccm der zu

---

[1]) Wiskirchen, Vereinszeitschrift 1894, S. 698.

[2]) Der bei allen Untersuchungen zur Verwendung kommende Bleiessig wird nach den Vorschriften der Pharm. germ. ed. II bereitet. Man verwendet 3 Theile Bleiacetat, 1 Theil Bleiglätte, und 10 Theile Wasser. Das Bleiacetat wird mit der Bleiglätte verrieben und unter Zusatz von $^1/_{20}$ der vorgeschriebenen Menge Wassers im Wasserbade geschmolzen, bis die anfänglich gelbe Mischung röthlichweiss geworden ist. Dann wird das restliche Wasser zugefügt, die Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefässe zum Absetzen bei Seite gestellt, und endlich filtrirt. Klare, farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,235 bis 1,240.

[3]) Chemikerzeitung 9, 231 (1885).

[4]) Deutsche Zuckerindustrie 1892, No 12.

[5]) Deutsche Zuckerindustrie 1892, No. 13.

prüfenden Flüssigkeit mit 1—2 Tropfen einer 4 %-igen alkoholischen Lösung von α-Naphtol versetzt, und sodann vorsichtig mit 1—2 ccm koncentrirter, völlig reiner Schwefelsäure überschichtet, so dass zwei deutlich getrennte Flüssigkeitsschichten entstehen; die geringsten Mengen Zucker rufen an der Berührungsfläche dieser Schichten einen violetten Ring hervor. Nach den „Beschlüssen[1]) der im Dienste der Zuckerindustrie thätigen österreichisch-ungarischen öffentlichen Chemiker" ist die α-Naphtolreaktion am besten in der Art auszuführen, dass einige Tropfen der Probeflüssigkeit mit destillirtem Wasser in einem Reagensglase auf 2 ccm verdünnt, mit 2 Tropfen 20 %-iger alkokolischer α-Naphtollösung gut durchgeschüttelt, und schliesslich mit 10 ccm reiner, salpetersäurefreier, koncentrirter Schwefelsäure unterschichtet werden. Zeigt sich ein violetter Farbenring, so ist noch extrahirbarer Zucker vorhanden. Ein von Max Müller[2]) konstruirter Extraktionsapparat für Rübenuntersuchung gestattet, diese Probe während der Extraktion leicht und ohne weitere Umstände auszuführen.

Nach Herzfeld ist die α-Naphtol-Reaktion, besonders in der Thiele'schen Form, gerade wegen ihrer grossen Empfindlichkeit für minder Geübte leicht irreführend, und man thut besser, nach zweistündiger Extraktion den ersten Kolben durch einen zweiten mit frischem Alkohol zu ersetzen, nach weiterer halbstündiger Extraktion auf optische Aktivität zu prüfen, und eventuell eine entsprechende Korrektur des Resultates vorzunehmen.

Nach beendeter Extraktion lässt man den Kolben erkalten, füllt mit 90-procentigem Alkohol bis zur Marke, schüttelt gut durch, und polarisirt das Filtrat im 200 mm-Rohre. Man erhält so den Zuckergehalt der Rübe in Procenten. Bei dieser Polarisation, wie bei der aller alkoholischen Lösungen, ist auf genaue Einhaltung der Normaltemperatur. und auf Verwendung völlig klarer, gleichmässiger, nicht zur Schichtenbildung neigender Filtrate besonderer Werth zu legen.

Einen Apparat zur gleichzeitigen Ausführung von sechs Zuckerextraktionen zeigt Fig. 54. Die Anordnung desselben bedarf wohl keiner weiteren Erläuterung[3]).

Ob die sog. ***Digestionsmethoden*** überhaupt wissenschaftlich genaue Zahlen ergeben, und unter welchen Umständen sie dies thun, muss als noch immer strittig bezeichnet

[1]) Oesterr.-Ungar. Zeitschrift, 1897, S. 509.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 232.

[3]) In Oesterreich wird der Extraktionsapparat neuerdings vielfach in der von Hunek in Prag verbesserten Gestalt angewandt; Zeitschrift f. Zuckerind. in Böhmen, 1899, Bd. 23, S. 709.

werden. Da jedoch mehrere derselben in der Praxis, als für deren Zwecke ausreichend, vielfach in Gebrauch stehen, sollen sie an dieser Stelle, unter Angabe der durch zahlreiche Arbeiten festgestellten, sorgfältig einzuhaltenden Ausführungsvorschriften[1]) erörtert werden; bei diesen Methoden wird die Auslaugung des Zuckers direkt in einem genügend weithalsigen Messkolben vorgenommen, und die Polarisation

Fig. 54.

des Filtrates ergiebt, nach Anbringung einer Korrektur für den durch das Rübenmark eingenommenen Raum[2]), unmittelbar den Procentgehalt der Rübe an Zucker. Auf vollständige Entfernung der vom Brei eingeschlossenen Luft ist hierbei natürlich sorgfältig zu achten.

a) Für die ***kalte alkoholische Stammer'sche Alkoholbreipolarisation***[3]) wird das Normalgewicht geschliffenen Rübenbreies unter Zusatz

[1]) Vgl. Kroeker, Vereinszeitschrift 1894, S. 322. Baumann, Korrespondenzblatt 1894, No. 17.

[2]) Das Mark von 26,048 g Rübenbrei nimmt nach Rapp den Raum von 0,6 ccm ein. Man füllt entweder zu 100 ccm auf und multiplicirt die Polarisation mit 0,994, oder wendet Messkolben von 100,6 ccm Inhalt an.

[3]) Vereinszeitschrift 1883, S. 206; 1884, S. 73.

von 3 ccm Bleiessig mit 90 (volum)-procentigem Alkohol in der Tarirschale gleichmässig durchgemischt, bis der Brei in allen Theilen eine körnige Struktur erkennen lässt, und dann in den 100 ccm-Kolben gespült, den man sofort mit Alkohol bis zur Marke auffüllt. Man verschliesst hierauf den Kolben mit einem Gummistopfen, und lässt ihn unter öfterem gründlichen Umschütteln eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Nach Beendigung der Digestion wird filtrirt und polarisirt. Das Polarisationsergebnis wird zur Ermittelung des Procentgehaltes mit 0,994 multiplicirt. Wegen ihrer Umständlichkeit und der zahlreichen Fehlerquellen findet gerade diese Methode nur mehr wenig Anwendung.

b) Bei der ***warmen alkoholischen Digestion*** nach Rapp-Degener[1]) wird der wie bei a) bis zur Marke gefüllte 100 ccm-Kolben unter Aufsetzen eines Luftkühlrohres in einem Wasserbade von 75° C. 20 Minuten digerirt. Nach dem Erkalten wird der Kolben, wenn nöthig, wieder zur Marke aufgefüllt, mit einem Gummistopfen verschlossen, und unter zeitweiligem Umschütteln noch etwa $^1/_2$ Stunde stehen gelassen. Dann wird filtrirt und polarisirt; der Polarisationsbefund, mit 0,994 multiplicirt, ergiebt den Procentgehalt an Zucker; auch diese Methode unterliegt mannigfachen Fehlerquellen, und ist daher sehr sorgsam und genau zu handhaben[2]). Nach den Beschlüssen[3]) der „österreichisch-ungarischen öffentlichen Chemiker" ist sie am besten wie folgt auszuführen:

Das doppelte Normalgewicht (52,1 g) Rübenbrei wird in einer Neusilberschale abgewogen und mittelst Alkohol von 90-92 Vol.-Proc. verlustlos in einen auf 201,2 ccm (vgl. S. 275, Anm. 2) geaichten Kolben gespült. Hierauf versetzt man mit 4 ccm Bleiessig, schwenkt mehrmals um, und fügt dann noch so viel 90—92 %-igen Alkohol zu, dass der Kolben zu etwa $^4/_5$ seines Volumens gefüllt ist. Dieser wird nun mit einem etwa 50 cm langen, unten schräg abgeschnittenen Kühlrohre von 10 mm lichter Weite versehen. Den ganzen Apparat stellt man in ein bereits vorher zum Kochen gebrachtes Wasserbad ein, und zwar so, dass er eine schräge Lage einnimmt. Nachdem der Kolbeninhalt zum Kochen gekommen, erhält man noch 20 Minuten in ruhigem Sieden, nimmt dann den Apparat aus dem Wasserbade, spült Stopfen und Kühlrohr mit Alkohol ab, und füllt, ohne abzukühlen, mit Alkohol bis nahe an die Marke.

[1]) Vereinszeitschrift 1882, S. 786.

[2]) Weisberg räth von der Benützung der alkoholischen Digestion, ihrer vielen Fehlerquellen halber, neuerdings gänzlich ab. Bull. Ass. Chim., Bd. 17, 1900, S. 237.

[3]) Oesterr.-Ungar. Zeitschr. 1897, S. 509.

Hierauf stellt man den Kolben nochmals in das heisse Wasserbad, bis Blasen im Alkohol aufzusteigen beginnen, kühlt dann auf 17,5° C. ab, und stellt mit Alkohol genau zur Marke ein. Nach kräftigem Durchschütteln wird filtrirt, und im 200 mm-Rohre polarisirt. Man erhält so direkt die Zuckerprocente. Stehen keine auf 201,2 ccm geaichten Kolben zur Verfügung, so kann man auch 200 ccm-Kolben verwenden; in diesem Falle sind jedoch anstatt 52,1 g nur 51,8 g Brei zur Untersuchung abzuwägen[1]).

c) Die von Pellet angegebene ***warme wässerige Digestion*** wird, auf Grund der oben angegebenen „Beschlüsse", in der Modifikation von Herles wie folgt ausgeführt[2]):

Es wird auf je 100 ccm Kolbeninhalt das halbe Normalgewicht Brei abgewogen (am besten 52,1 g auf 400 ccm), und mit heissem Wasser, dessen Temperatur nicht unter 90° C. sinken darf, in den Kolben gespült; nach Zusatz von Bleiessig (auf je 26,05 g 4—5 ccm) füllt man mit heissem Wasser fast bis zur Marke auf, schüttelt gut durch, und lässt den Kolben ruhig stehen; nach halbstündiger Digestion wird abgekühlt, zur Marke aufgefüllt, filtrirt, und polarisirt. Der verdoppelte Befund, mit 0,994 multiplicirt, ergiebt die Zuckerprocente. Diese Multiplikation entfällt, wenn man Kolben benutzt, deren Marke so angebracht ist, dass der vom Rübenmarke eingenommene Raum (s. S. 275, Anmerkung 2) von vornherein gebührend berücksichtigt erscheint.

d) Als beste Modifikation der ***kalten wässerigen Digestion*** Pellet's hat sich die von Fr. Sachs[3]) vorgeschlagene bewährt, die eine praktische Verbesserung jener von Kaiser und Lewenberg[4]) ist. Ein von Le Docte angegebener Apparat gestattet die schnelle Ausführung einer grossen Anzahl von Rübenanalysen in sehr zweckmässiger Weise. Man wägt das Normalgewicht (26,048 g) feinen Rübenbreies (dargestellt mittelst der Keil-Dolle'schen Reibe) in einer cylinderförmigen, glattrandigen, mit flachem Boden versehenen Schale aus verzinntem Kupfer ab, setzt aus der eigens konstruirten Pipette 177 ccm Wasser (inkl. 5 ccm Bleiessig)[5]) zu, und schüttelt nach Auflegen einer passenden mit Kautschuk überzogenen und etwas eingefetteten Glasscheibe tüchtig durch, indem man die Schale mit beiden Händen anfasst, während die beiden Daumen den Deckel festhalten. Binnen drei Minuten ist die Lösung beendet; man filtrirt, und polarisirt nach Zusatz von zwei Tropfen Essigsäure im 400 mm-Rohre.

[1]) Deutsche Zuckerindustrie 1889, S. 531.

[2]) Oesterr.-Ungar. Zeitschrift 1897, S. 510.

[3]) Bull. Ass. Chim., Bd. 14, 1896, S. 377.

[4]) Deutsche Zuckerindustrie 1893, S. 413.

[5]) Man kann auch vorher Wasser und Bleiessig im Verhältniss 30—35 : 1 mischen.

Bei richtiger und sachgemässer Ausführung liefern die Pelletschen Methoden, namentlich die heisse wässerige Digestion (nach den Erfahrungen von Sachs aber auch die kalte), gute, mit denen der alkoholischen Methoden (auch der Extraktion) übereinstimmende Ziffern, mindestens in jener grossen Mehrzahl der Fälle, in denen es sich um normale, d. h. unter günstigen Umständen gewachsene und aufbewahrte Rüben handelt. Liegen unter abnormen Bedingungen gewachsene, geerntete oder konservirte Rüben, oder erkrankte Rüben vor (die keineswegs stets ohne Weiteres von aussen kenntlich sind!), so können jedoch nach Angabe verschiedener Beobachter die Ergebnisse der Pellet'schen sehr erheblich von jenen der alkoholischen Methoden (besonders der Extraktion) abweichen. Die regelmässige Kontrolle mittelst der Extraktion bleibt daher vorerst unter allen Umständen empfehlenswerth, besonders dann, wenn die analytischen Resultate den Betriebsrechnungen zu Grunde gelegt werden sollen.

Handelt es sich um Massenuntersuchungen von Rüben, z. B. zu Zwecken der Rübenübernahme oder der *Samenzucht*, wobei man häufig nicht absolut genaue Ergebnisse, sondern nur Grenzwerthe fordert, und sich daher mit richtig ermittelten Vergleichswerthen begnügt, so ist die kalte wässerige Digestionsmethode besonders am Platze. Samenrüben darf behufs Ermittelung des Zuckergehaltes stets nur ein geringer Antheil entnommen werden (um Schädigungen ihres späteren Wachsthumes auszuschliessen); hierzu benutzt man die Samenrüben-Bohrmaschine von Keil und Dolle. Man verwendet $^1/_4$ des Normalgewichtes an Brei und Pipetten von 44,25 ccm Inhalt, und verfährt im Uebrigen nach d). Die Polarisationen nimmt man zweckmässig mittelst der ausserordentlich praktischen Pellet'schen Durchflussröhre[1]) vor.

Ein sehr handlicher Apparat zur Rübenuntersuchung ist von Krüger[2]) konstruirt worden und wird von Primavesi in Magdeburg geliefert. Er (s. Fig. 55) besteht aus einer „automatischen Pipette" von 70 — 80 ccm Inhalt, die oben und unten mit Dreiweghähnen versehen ist, deren Griffe durch eine Verbindungsstange von dickem Drahte gekuppelt sind. Vom unteren Hahne führt eine Rohrleitung in ein hoch gestelltes Gefäss (etwa eine Flasche mit doppelt tubulirtem Boden), und endigt kurz oberhalb dieses Bodens; vom oberen Hahne der Pipette führt ein Rohr durch den Boden der Flasche hindurch und endigt in deren oberem Drittel, also oberhalb ihrer Füllung. Die Flasche enthält verdünnten Bleiessig (9 : 1). Die Hähne sind mit ihren Bohrungen so gegen einander gerichtet, dass sich bei der abgebildeten Stellung die

[1]) Vereinszeitschrift 1891, S. 338; 1892, S. 277.

[2]) Deutsche Zuckerindustrie 1896, S. 2434.

Pipette selbstthätig aus der Flasche füllt, indem der obere Hahn gegen diese zu geöffnet ist; werden aber die Griffe der gekuppelten Hähne nach unten gedreht, so wird jene Verbindung abgesperrt, die über die Pipette hinausgestiegene Flüssigkeit fliesst durch das seitliche Ansatzrohr des oberen Hahnes in das mit diesem verbundene U-Rohr ab, und die Pipette selbst entleert sich durch den unteren Dreiweghahn.

Ein Drittel der in g ausgedrückten Menge Wasser[1]), die die automatische Pipette zu fassen vermag, bildet das Gewicht des zu jeder Untersuchung nöthigen Rübenbreies, das also kein allgemein feststehendes ist, sondern sich dem Fassungsraume der benutzten Pipette anpasst. Der Krüger'sche Apparat bedingt keine besondere Entlüftung der Breimasse, und erspart auch die Anwendung geaichter, zerbrechlicher Glaskolben. Mit einem Apparate können von geübter Hand täglich bis 300 Rübenuntersuchungen in zuverlässiger Weise ausgeführt werden.

Fig. 55.

B. Bestimmung des Mark- bezw. Saftgehaltes.

Unter „Mark" der Rübe versteht die Praxis die in Wasser unlöslichen festen Bestandtheile des Rübenkörpers, die in getrocknetem Zustande zumeist etwa 4—5% vom Gewichte der Rüben betragen. Man ermittelt den Markgehalt durch völliges Auslaugen von 20 g möglichst feiner Schnitten oder auch feinen Breies, die in einem Becherglase mit ca. 400 ccm Wasser übergossen, und damit unter Umrühren $^1/_2$ Stunde stehen gelassen werden. Darauf saugt man die überstehende Flüssigkeit ab, am besten mittels der Wasserstrahlpumpe, indem man in das Becherglas ein unten trichterförmig erweitertes, und an dieser Erweiterung (15 mm Weite) mit einem eng anschliessenden Pfropfen aus Klavierfilz versehenes Glasrohr eintauchen lässt. Sobald der Rückstand im Becherglase hinreichend wasserfrei erscheint, giesst man neues Wasser auf, und wiederholt diese Operation so oft, bis keine löslichen Stoffe mehr an das Wasser abgegeben werden. Schliesslich bringt man den Rückstand auf ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter, spült das Filzfilter

[1]) Ueber die Gründe dieser Vorschrift s. die Originalarbeit Krüger's, oder die jedem Apparate beigegebene Gebrauchsanweisung.

vollständig ab, wäscht mit heissem Wasser, Alkohol und Aether, trocknet den Filterinhalt anfangs bei mässiger Temperatur (50—60°), später bei 100—105°, höchstens bei 110°, wägt und verascht. Das Gewicht der Asche wird von dem des Gesammttrockenrückstandes abgezogen, und der Rest als aschenfreies Mark angesehen; die Differenz dieser Zahl gegen 100 ergiebt den sog. „Saftgehalt", dem jedoch keineswegs die grosse Bedeutung zukommt, die ihm gewohnheitsmässig noch immer von Vielen zugeschrieben wird. Denn da die Löslichkeit der „festen Bestandtheile" in hohem Grade von der Natur derselben, von der Art der auslaugenden Flüssigkeit, von der Temperatur u. s. f. abhängt, und da ferner das Mark nicht als solches, d. h. wasserfrei, in der Rübe enthalten ist, sondern als Hydrat, so ist es offenbar, dass die Menge dessen, was man üblicher Weise als „Mark" zu bestimmen pflegt, von vielerlei Zufälligkeiten abhängt, und auf die Menge des thatsächlichen Saftgehaltes der Rübe keinerlei zuverlässigen Schluss gestattet. Zu Zwecken der Fabrikationskontrolle darf man daher nie vom sog. Saftgehalte ausgehen, sondern allein vom Zuckergehalte der Rübe selbst.

Die zur Bestimmung des Wassergehaltes aller Rohstoffe und Produkte der Zuckerfabrikation benutzten Trockenschränke[1]) müssen durch ihre Konstruktion die Gewissheit bieten, dass in ihnen thatsächlich die von dem Thermometer angezeigte Temperatur herrscht. Lufttrockenschränke mit einfachen Wandungen und direkter Erhitzung des Bodens sind ganz zu verwerfen; anwendbar sind solche mit Doppelwänden und geeigneter Luftcirkulation. Die Schälchen mit der zu trocknenden Substanz stehen auf Asbesteinlagen, um jede direkte Wärmeübertragung auszuschliessen. Völlige Sicherheit gegen Ueberhitzung gewähren Trockenapparate, deren Innenraum durch geeignete, in der Doppelwandung cirkulirende Flüssigkeitsdämpfe oder Flüssigkeiten (Toluol, Glycerin . .) auf der erforderlichen Temperatur gehalten wird. Besonders zu empfehlen ist der Vakuumdampftrockenschrank von Baumann und Horn[2]). Ganz unentbehrlich sind Vakuumtrockenapparate dann, wenn die zu untersuchenden Produkte saurer Natur sind oder wesentliche Mengen Invertzucker enthalten, weil anderenfalls beim Erhitzen unter Luftzutritt fortdauernde tiefgreifende Zersetzungen eintreten, und daher überhaupt keine Gewichtskonstanz zu erreichen ist. Steht ein Vakuumtrockenschrank nicht zur Verfügung, so trocknet man derartige Produkte am besten unter Zuhülfenahme eines indifferenten Gasstromes (Wasserstoff,

[1]) Vgl. Soxhlet, Vereinszeitschrift 1891, S. 691. Alberti und Hempel. Deutsche Zuckerindustrie 1892, S. 385. Vereinszeitschrift 1892, S. 856. Vereinszeitschrift 1893, S. 130 und 445.

[2]) Korrespondenzblatt 1894, No. 18.

ev. auch Kohlensäure), worüber Drenckmann[1]) nähere Angaben gemacht hat, auf die verwiesen sei.

Zur Aufnahme der Substanz dienen zweckmässig Schalen aus Nickelmetall, etwa 7 cm weit und 2 cm hoch; für hygroskopische Produkte müssen sie einen Deckel mit übergreifendem Rande und Griffknopf besitzen.

Flüssige Produkte werden, um eine Masse von grosser Oberfläche zu erhalten, am besten mit etwa 25 g reinem, geglühtem und staubfreiem Quarzsande unter Zuhülfenahme eines mitgewogenen Glasstäbchens innig vermischt, so dass das Ganze ein lockeres, unzusammenhängendes Gemenge darstellt. Dünnere Lösungen werden zunächst auf dem Wasserbade zur Syrupkonsistenz eingedampft, und erst dann unter Zusatz von Sand bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

C. Bestimmung des Invertzuckers.

Bevor die Bestimmung des Invertzuckers in der Rübe beschrieben werden kann, sind zunächst die üblichen Verfahren zur Invertzuckerbestimmung in Produkten der Zuckerfabrikation überhaupt allgemein und in Kürze zu erörtern.

Die Ergebnisse der direkten Polarisation saccharosehaltiger Substanzen entsprechen bekanntlich nicht mehr dem wahren Gehalte an Rohrzucker, sobald ausser diesem noch andere optisch aktive Substanzen zugegen sind. Was speciell den Invertzucker betrifft, so ist es zwar bekannt, dass 1 Theil Invertzucker die optische Wirkung von etwa 0,34 Theilen Rohrzucker aufhebt; da dieser Faktor jedoch nicht endgültig feststeht und ausserdem noch andere Bedenken obwalten[2]), ist es unzulässig, eine Korrektur derartig vorzunehmen, dass man etwa unter allen Umständen den nach irgend einer Weise ermittelten Procentgehalt an Invertzucker mit 0,34 multiplicirt, und den so erhaltenen Betrag zu dem Ergebnisse der direkten Polarisation hinzu addirt; es wird deshalb stets der direkt festgestellte Invertzuckergehalt für sich, also getrennt von der Polarisationsermittelung, angegeben.

Der Nachweis und die Bestimmung des Invertzuckers gründen sich in der Praxis der Zuckerfabrikation fast immer auf die Eigenschaft dieser Zuckerart, aus kochender alkalischer Kupferlösung das Kupfer in Form von rothem Kupferoxydul auszufällen. Die Reaktion zwischen Kupferlösung und Invertzucker verläuft jedoch bekanntlich nicht in stets gleichbleibender Weise, sondern zeigt sich abhängig von der Zusammensetzung der Kupferlösung, von der Koncentration der Zuckerlösung, von dem Mengen-

[1]) Centralblatt für die Zuckerindustrie der Welt, 1897, S. 1107.

[2]) Vgl. Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1895, S. 827.

verhältnisse beider Lösungen, von der Dauer der Einwirkung, sowie auch von der ganzen Art und Weise der Versuchsanstellung. Man muss daher unbedingt zur Erzielung richtiger und vergleichbarer Resultate stets ganz bestimmte, auf Grund fundamentaler Arbeiten ermittelte Versuchsbedingungen auf das Strengste innehalten.

Die qualitative Prüfung auf Invertzucker soll unter gleichen Bedingungen wie die quantitative Bestimmung angestellt werden. Ergiebt sie keine oder eine nicht wägbare Ausscheidung von Kupferoxydul, so ist die Untersuchung nicht weiter zu verfolgen; anderenfalls wird sie quantitativ zu Ende geführt. Ist eine quantitative Untersuchung überhaupt nicht beabsichtigt, so genügt es, etwa 10 Tropfen einer koncentrirten Lösung des zu prüfenden Produktes im Reagensglase mit ca. 15 ccm der Fehling'schen Lösung aufzukochen. Hierbei sind verschiedene Umstände, die Zersetzungen oder sekundäre Reaktionen bewirken und daher irreführen könnten, zu beachten[1]). So hat man u. a. für vollständige Mischung der Zucker- und der Kupferlösung und gleichmässiges Anwärmen der Mischung Sorge zu tragen; ferner darf man nicht zu lange und zu stark erhitzen.

Die quantitative Bestimmung geschieht entweder gewichtsanalytisch oder maassanalytisch. Für die erstere Methode sind hinsichtlich bestimmter Mischungsverhältnisse von Rohrzucker mit Invertzucker Tabellen aufgestellt worden, aus denen die, einer gefundenen Menge Kupfer entsprechende Menge Invertzucker entnommen wird.

Einen besonderen Fall der gewichtsanalytischen Invertzuckerbestimmung bildet die Bestimmung des Rohrzuckers durch Inversion und Gewichtsanalyse; diese wird namentlich dann vorgenommen, wenn erhebliche Mengen Invertzucker vorhanden sind, die die Genauigkeit der optischen Analyse stark beeinträchtigen.

Die für Invertzuckerbestimmungen anzuwendende, nach Soxhlet's[2]), Vorschrift bereitete Fehling'sche Lösung wird wie folgt dargestellt:

I. 34,639 g krystallisirter, chemisch reiner Kupfervitriol werden mit völlig reinem, destillirtem Wasser zu 500 ccm Flüssigkeit gelöst.

II. 173 g krystallisirtes reinstes Seignettesalz werden in etwa 400 ccm völlig reinen Wassers gelöst, und mit 100 ccm einer Natronlauge versetzt, die 516 g reinstes Natronhydrat im Liter enthält, worauf man zu 500 ccm auffüllt.

Zum Gebrauche werden gleiche Volumina der völlig klaren Lösungen I und II gemischt. Die fertige Mischung darf höchstens einige Tage aufbewahrt werden.

---

[1]) Vgl. Lippmann, Chemie der Zuckerarten, 1895, S. 807.

[2]) Neue Zeitschrift f. Rübenz.-Ind. 1880, S. 141.

a) Die gewichtsanalytische Bestimmung geringer Mengen Invertzucker (0,05—1 %) neben Rohrzucker.

Zu diesem Zwecke hat Herzfeld[1]) eine Tabelle ausgearbeitet, die aus dem gefundenen Kupfergehalte direkt den procentischen Invertzuckergehalt der Substanz ersehen lässt, und die Anwendung von 10 g Substanz, zu 50 ccm gelöst, sowie eine Kochdauer von genau 2 Minuten voraussetzt. Die Zuckerlösung muss stets völlig klar sein; von reineren Produkten löst man 20 g zu 100 ccm und verwendet 50 ccm des Filtrates; in allen anderen Fällen löst man 25 g der Substanz nebst Bleiessig zu 100 ccm, entbleit 60 ccm des Filtrates mit kohlensaurem Natrium, füllt zu 75 ccm auf, und benutzt 50 ccm dieses Filtrates, die 10 g Substanz enthalten, zur Analyse.

Die 50 ccm Flüssigkeit werden mit 50 ccm der aus ihren beiden Bestandtheilen frisch bereiteten Fehling-Soxhlet'schen Lösung in einer Erlenmeyer'schen Kochflasche von etwa 300 ccm Inhalt durch Umschwenken gründlich vermischt, und möglichst rasch (binnen 3—4 Min.) über einem Drahtnetze, das eine Asbestpappe mit kreisförmigem Ausschnitte bedeckt, mittelst eines kräftigen Dreibrenners zum Sieden erhitzt. Sowie der Augenblick des Kochens eingetreten ist, den man als erreicht ansieht, sobald die Blasen von allen Theilen der Flüssigkeit aufzusteigen beginnen, wird noch genau 2 Minuten mit der kleineren Flamme eines Einbrenners im Sieden erhalten. Sodann wir sofort mit 100 ccm kaltem, luftfreiem, destillirtem Wasser verdünnt, um die Flüssigkeit abzukühlen und so die nachträgliche Abscheidung von Kupferoxydul zu verhindern, und mittelst der Luftpumpe durch ein vorher gewogenes Soxhlet'sches Asbestfilter abfiltrirt. Dies ist ein starkwandiges Rohr aus schwer schmelzbarem Glase von etwa 2 cm Weite und 12—14 cm Länge, das an dem einen Ende etwa zur halben Weite konisch ausgezogen ist. In die Verengerung bringt man einen mehrfach durchlöcherten Platinkonus und darüber eine etwa 2 cm hohe, mässig festgestopfte Schicht reinsten, besonders präparirten[2]) Asbestes. Der mit heissem Wasser ausgewaschene Asbest wird mit Alkohol und dann mit Aether nachgewaschen, und zum Schlusse unter Durchsaugen von Luft ausgeglüht und im Exsikkator erkalten gelassen. Bereits benutzte Rohre werden durch Spülen mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, Waschen mit heissem Wasser, Alkohol und Aether, Trocknen und Ausglühen wieder gebrauchsfähig gemacht; sobald ihr Gewicht nicht mehr konstant zu erhalten ist, sind sie durch neue zu ersetzen.

[1]) Vereinszeitschrift 1885, S. 967; 1886, S. 278; 1890, S. 447.

[2]) Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie 22, 552. Vereinszeitschrift 1897, S. 1077.

Soll die Filtration beginnen, so setzt man auf das an der Saugflasche befestigte Asbestrohr mittelst Gummistopfens ein Trichterchen, befeuchtet zuerst mit Wasser, giesst dann die Reaktionsflüssigkeit auf, und stellt hierauf die Luftpumpe an. Während der ganzen Filtrirzeit hat man dafür zu sorgen, dass die Flüssigkeit im Asbeströhrchen niemals völlig abläuft. Den eigentlichen Niederschlag bringt man zweckmässig mit kaltem Wasser auf das Filter, weil er dann weniger anhaftet, wäscht ihn erst mit 300—400 ccm siedendem Wasser und sodann mit 20 ccm absolutem Alkohol aus, trocknet ihn im Trockenschranke bei 130—200°, und erhitzt schliesslich diejenige Stelle des Röhrchens, an der er über dem Asbest liegt, zum schwachen Glühen, um die Oxydation des Kupferoxyduls zu Kupferoxyd zu bewirken, und um zugleich auch die zuweilen vorhandenen kleinen Mengen organischer Kupferverbindungen unbekannter Natur zu zerstören. Das Rohr wird sodann mit einem Wasserstoffapparate verbunden, und nun das Kupferoxyd, durch langsames Erwärmen im Wasserstoffstrome bis zum schwachen Glühen, zu metallischem Kupfer reducirt. Diese Reduktion ist in wenigen Minuten beendet. Sobald die während derselben gebildeten Wassertröpfchen verdampft sind, lässt man im Wasserstoffstrome erkalten, und wägt das in einer Drahtschlinge befestigte Rohr sogleich.

Statt über Asbestfilter kann man auch über geeignete Papierfilter filtriren; man wäscht zunächst mit kaltem Wasser, darauf mit 300 bis 400 ccm heissem aus, verascht, und reducirt in einem mit durchbohrtem Thondeckel bedeckten Platintiegel.

Nach Andrlik und Hranicka[1]), sowie Bruhns[2]) soll man das im Tiegel geglühte Kupferoxyd mittelst Dämpfen von Methylalkohol (oder auch von Alkohol) reduciren. Bezüglich der Einzelheiten dieses vielversprechenden Verfahrens muss vorerst noch auf die Originalarbeiten verwiesen werden.

Es ist auch zulässig, die Reduktion zu metallischem Kupfer zu unterlassen, und das Oxydul durch Glühen in Oxyd überzuführen und als solches zu wägen. Die Ueberführung in Oxyd kann im Asbeströhrchen selbst[3]) geschehen, oder noch einfacher im offenen Platintiegel, nur ist es erforderlich, hierbei gewisse Vorsichtsmaassregeln[4]) zu befolgen. Zur Benutzung der Tabelle I muss die gefundene Menge Kupferoxyd natürlich zunächst auf Kupfer umgerechnet werden.

[1]) Vereinszeitschrift 1897, S. 1077.
[2]) Centralblatt f. d. Z. d. W. 1897, S. 44.
[3]) Farnsteiner, Vereinszeitschrift 1895, S. 844.
[4]) Vgl. Lippmann, Chemie der Zuckerarten. 1895, S. 299.

Tabelle I.

Zur Berechnung des Prozentgehaltes an Invertzucker bei Gegenwart von Rohrzucker aus dem gefundenen Kupfer bei Anwendung von 10 g Substanz[1]).

Cu Milligramm	Invertzucker %	Cu Milligramm	Invertzucker %	Cu Milligramm	Invertzucker %	Cu Milligramm	Invertzucker %
50	0·05	120	0·40	190	0·79	260	1·19
55	0·07	125	0·43	195	0·82	265	1·21
60	0·09	130	0·45	200	0·85	270	1·24
65	0·11	135	0·48	205	0·88	275	1·27
70	0·14	140	0·51	210	0·90	280	1·30
75	0·16	145	0·53	215	0·93	285	1·33
80	0·19	150	0·56	220	0·96	290	1·36
85	0·21	155	0·59	225	0·99	295	1·38
90	0·24	160	0·62	230	1·02	300	1·41
95	0·27	165	0·65	235	1·05	305	1·44
100	0·30	170	0·68	240	1·07	310	1·47
105	0·32	175	0·71	245	1·10	315	1·50
110	0·35	180	0·74	250	1·13		
115	0·38	185	0·76	255	1.16		

Tabelle II.

Tabelle zur Berechnung des Prozentgehaltes an Invertzucker bei Gegenwart von Saccharose aus dem gefundenen Kupfer für 5 g Substanz[2]).

Cu Milligramm	Invertzucker %	Cu Milligramm	Invertzucker %	Cu Milligramm	Invertzucker %	Cu Milligramm	Invertzucker %
(35)	(0·04)	110	0·83	185	1·65	260	2·50
40	0·09	115	0·88	190	1·70	265	2·56
45	0·14	120	0·93	195	1·76	270	2·62
50	0·19	125	0·99	200	1·82	275	2·68
55	0·25	130	1·04	205	1·87	280	2·74
60	0·30	135	1·10	210	1·93	285	2·79
65	0·35	140	1·15	215	1·98	290	2·85
70	0·40	145	1·21	220	2·04	295	2·91
75	0·45	150	1·26	225	2·10	300	2·97
80	0·51	155	1·31	230	2·16	305	3·03
85	0·56	160	1·37	235	2·21	310	3·09
90	0·61	165	1·42	240	2·27	315	3·15
95	0·66	170	1·48	245	2·33	320	3·21
100	0·72	175	1·54	250	2·39		
105	0·77	180	1·59	255	2·44		

[1]) *Vereinszeitschrift* 1885, S. 1012.

[2]) *Baumann*, Vereinszeitschrift 1890, S. 778.

Es sei hier gleich darauf hingewiesen, dass manche Zuckerprodukte, besonders Syrupe und Melassen, bei Anwendung von 10 g Substanz Abscheidungen grüner Kupferverbindungen geben, wodurch die Bestimmung des Invertzuckers nach der üblichen Methode unmöglich gemacht wird. Liegen solche Produkte vor, so führt man die Invertzuckerbestimmung mit nur 5 g Substanz, zu 50 ccm gelöst, aus. Die Berechnung geschieht nach der Tabelle II von Baumann[1]), während die Arbeitsweise genau nach Herzfeld's Vorschrift einzuhalten ist.

b) Die gewichtsanalytische Bestimmung grösserer Mengen Invertzucker neben Rohrzucker.

Zu diesem Ende hat zuerst Meissl[2]) eine Faktorentabelle aufgestellt, die dann von Hiller[3]) zwecks Bestimmung auch grösserer Invertzuckermengen erweitert worden ist. Nach der ursprünglichen Vorschrift ermittelt man zunächst die Polarisation des Normalgewichtes der Substanz, die unter Bleiessigklärung zu 100 ccm Flüssigkeit gelöst ist, fällt hierauf in einem aliquoten Theile des Filtrates das überschüssige Blei durch die nöthige Menge Natriumkarbonatlösung aus, und füllt zu einem bestimmten Volumen auf; vom Filtrate verwendet man 50 ccm zur Invertzuckerbestimmung nach der bekannten Methode. Die Verdünnung der Lösung geschieht am besten derartig, dass die zur Invertzuckerbestimmung gelangenden 50 ccm 100 bis 200 mg Invertzucker enthalten, demnach 200—400 mg Kupfer liefern.

Die „Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetze, Anlage B" ermöglichen eine vereinfachte, weniger Umrechnungen erfordernde Ausführung dieser Methode, wobei jedoch auf die Bleiessigklärung verzichtet werden muss. Die anzuwendende Sustanzmenge wird, wie folgt, festgestellt: Man löst 10 g des Untersuchungsmateriales zu 100 ccm, bringt in mehrere Reagensgläser je 5 ccm Fehling'sche Lösung und verschiedene Mengen der Substanzlösung, nämlich in das erste 8, in das zweite 6, in das dritte 4, und in das letzte 2 ccm, und kocht auf; dasjenige Reagensgläschen, in welchem die Fehling'sche Lösung nicht mehr entfärbt wird, bestimmt die Menge der anzuwendenden Substanz. Ist dies z. B. bei 6 ccm der Substanzlösung der Fall, so wägt man zur Invertzuckerbestimmung 6 g der Substanz ab, löst in 50 ccm Wasser, versetzt, ohne vorher mit Bleiessig zu klären, mit 50 ccm Fehling'scher Lösung, kocht 2 Min., und verfährt in bekannter Weise.

Will man die Vereinfachung des Verfahrens beibehalten, auf die Bleiessigklärung jedoch nicht verzichten, so empfiehlt sich die Anwen-

---

[1]) Vereinszeitschrift 1892, S. 825.
[2]) Vereinszeitschrift 1883, S. 765.
[3]) Vereinszeitschrift 1889, S. 734.

dung folgender Vorschrift: Man löst 27,5 g des Untersuchungsmateriales in Wasser, bringt die Lösung in ein 125 ccm-Kölbchen, klärt mit Bleiessig, füllt mit Wasser bis zur Marke, mischt, und filtrirt. Von diesem Filtrate bringt man mittelst einer Pipette, je nach dem Ausfalle obiger Vorprüfung, 80, 60, 40, 20 oder 10 ccm Flüssigkeit (je 17,6, 13,2, 8,8, 4,4, 2,2 g Substanz enthaltend) in einen Messkolben mit 100- bezw. 110 ccm-Marke, fügt Wasser bis zur ersten, Natriumkarbonatlösung (30 Theile krystallisirter Soda zu 100 Theilen Wasser gelöst) bis zur zweiten Marke hinzu, mischt, und filtrirt. 50 ccm dieses Filtrates (je nach stattgehabter Abmessung 8, 6, 4, 2 oder 1 g Substanz enthaltend) werden mit 50 ccm Fehling'scher Lösung in bekannter Weise 2 Minuten im Sieden erhalten, und liefern hierbei eine gewisse Kupfermenge Cu.

Die Berechnung geschieht wie folgt: Es sei P die Polarisation der Substanz und p die zur Invertzuckerbestimmung angewandte Menge derselben, die Cu g Kupfer ergeben habe. Die in p g enthaltene Menge Invertzucker beträgt annähernd $= \frac{Cu}{2}$ und soll mit A bezeichnet werden.

Tabelle III.

Tabelle der, bei der Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker in Rechnung zu stellenden Faktoren[1]). (Von E. Hiller.)

Invertzucker auf 100 Gesammtzucker = B	Milligramm Invertzucker = A						
	200	175	150	125	100	75	50
100	56·4	55·4	54·5	53·8	53·2	53·0	53·0
90	56·3	55·3	54·4	53·8	53·2	52·9	52·9
80	56·2	55·2	54·3	53·7	53·2	52·7	52·7
70	56·1	55·1	54·2	53·7	53·2	52·6	52·6
60	55·9	55·0	54·1	53·6	53·1	52·5	52·4
50	55·7	54·9	54·0	53·5	53·1	52·3	52·2
40	55·6	54·7	53·8	53·2	52·8	52·1	51·9
30	55·5	54·5	53·5	52·9	52·5	51·9	51·6
20	55·4	54·3	53·3	52·7	52·2	51·7	51·3
10	54·6	53·6	53·1	52·6	52·1	51·6	51·2
9	54·1	53·6	52·6	52·1	51·6	51·2	50·7
8	53·6	53·1	52·1	51·6	51·2	50·7	50·3
7	53·6	53·1	52·1	51·2	50·7	50·3	49·8
6	53·1	52·6	51·6	50·7	50·3	49·8	48·9
5	52·6	52·1	51·2	50·3	49·4	48·9	48·5
4	52·1	51·2	50·7	49·8	48·9	47·7	46·9
3	50·7	50·3	49·8	48·9	47·7	46·2	45·1
2	49·9	48·9	48·5	47·3	45·8	43·3	40·0
1	47·7	47·3	46·5	45·1	43·3	41·2	38·1

[1]) Das Zuckersteuergesetz vom 27. Mai 1896 nebst den Ausführungsbestimmungen (Berlin 1890), S. 155. Vgl. Vereinszeitschrift 1889, S. 735.

Es ergiebt sich dann aus der Proportion:

$$\left(A + \frac{p \times P}{100}\right) : A = 100 : B$$

für B diejenige Menge Invertzucker, die in 100 Theilen des Gemisches von Rohrzucker + Invertzucker vorhanden ist. Den procentischen Invertzuckergehalt der Substanz findet man mit Hilfe der Formel

$$\frac{Cu}{p} \times F = \% \text{ Invertzucker},$$

in der p die angewandte Menge der Substanz, und F einen aus der Tabelle III zu entnehmenden Faktor bedeutet. Man benutzt dabei diejenige Spalte und diejenige Zeile der Tabelle, deren Bezeichnungen den für A und B gefundenen Werthen am nächsten kommen; am Kreuzungspunkte dieser Zeilen findet sich der gesuchte Faktor F.

Bei sehr invertzuckerreichen Substanzen legt man statt des durch Polarisation festgestellten, besser den durch Inversion und Gewichtsanalyse (s. den folgenden Abschnitt c) ermittelten Gesammtzuckergehalt der Berechnung zu Grunde.

c) Die gewichtsanalytische Inversionsmethode.

Bei Gegenwart sehr grosser Mengen Invertzucker (s. S. 282) bestimmt man nach vorangegangener Inversion den Gesammtzuckergehalt als Invertzucker (invertirter Rohrzucker + ursprünglich vorhandener Invertzucker), und berechnet aus dem gefundenen Kupfer den Gesammtzucker als Rohrzucker. Den durch eine gleichzeitige besondere Bestimmung nach b) ermittelten Invertzuckergehalt der ursprünglichen Substanz rechnet man durch Verminderung um $^1/_{20}$[1]) auf Rohrzucker um, und zieht diesen Betrag von dem Gesammtzuckergehalte ab; die Differenz ergiebt den Gehalt an Saccharose.

Die von Herzfeld[2]) ausgearbeitete Tabelle IV macht bei genauer Innehaltung der Arbeitsvorschrift jede Rechnung überflüssig, indem sie den, der gefundenen Kupfermenge entsprechenden Procentgehalt an Gesammtzucker, als Rohrzucker berechnet, unmittelbar angiebt.

Die Untersuchung wird wie folgt ausgeführt. Man bedient sich zur Ueberführung des Rohrzuckers in Invertzucker der Herzfeld'schen Inversionsvorschrift[3]), indem man das halbe Normalgewicht (13,024 g)

[1]) Da 95 Gewichtstheile Rohrzucker bei der Inversion 100 Gewichtstheile Invertzucker geben, so erhält man den Gehalt an Rohrzucker, wenn man die betreffende Menge Invertzucker mit 0,95 multiplicirt, oder sie um den 20. Theil verkleinert.

[2]) Vereinszeitschrift 1896, S. 417.

[3]) Herzfeld, Vereinszeitschrift 1888, S. 699; über die Ausführung der Inversion zu polarimetrischen Zwecken s. weiter unten.

Tabelle IV.

Tabelle zur Berechnung des, dem vorhandenen Invertzucker entsprechenden procentischen Rohrzuckergehaltes aus der gefundenen Kupfermenge bei 3 Minuten Kochdauer und Anwendung von 0,1628 g Substanz[1]). (Von Herzfeld.)

Kupfer mg	Rohrzucker Procent	Kupfer mg	Rohrzucker Procent	Kupfer mg	Rohrzucker Procent	Kupfer mg	Rohrzucker Procent
126	38·87	173	53·63	220	68·87		
127	39·18	174	53·95	221	69·20		
128	39·49	175	54·27	222	69·53		
129	39·80	176	54·59	223	69·87		
130	40·11	177	54·91	224	70·20		
131	40·42	178	55·23	225	70·53		
132	40·73	179	55·55	226	70·86		
133	41·04	180	55·87	227	71·19		
134	41·35	181	56·19	228	71·53		
135	41·66	182	56·51	229	71·86		
136	41·98	183	56·83	230	72·19		
137	42·29	184	57·15	231	72·52		
138	42·60	185	57·47	232	72·85		
139	42·91	186	57·79	233	73·18		
140	43·22	187	58·11	234	73·51		
141	43·53	188	58·43	235	73·85		
142	43·85	189	58·75	236	74·18		
143	44·16	190	59·07	237	74·51		
144	44·48	191	59·39	238	74·84		
145	44·79	192	59·72	239	75·17		
146	45·10	193	60·04	240	75·50		
147	45·42	194	60·36	241	75·83		
148	45·73	195	60·69	242	76·17		
149	46·05	196	61·01	243	76·51		
150	46·36	197	61·33	244	76·84		
151	46·68	198	61·65	245	77·18		
152	46·99	199	61·98	246	77·51		
153	47·30	200	62·30	247	77·85		
154	47·62	201	62·63	248	78·18		
155	47·93	202	62·95	249	78·52		
156	48·25	203	63·28	250	78·85		
157	48·56	204	63·60	251	79·19		
158	48·88	205	63·93	252	79·53		
159	49·19	206	64·26	253	79·88		
160	49·50	207	64·58	254	80·22		
161	49·82	208	64·91	255	80·56		
162	50·13	209	65·23	256	80·90		
163	50·45	210	65·56	257	81·24		
164	50·76	211	65·89	258	81·59		
165	51·08	212	66·22	259	81·93		
166	51·40	213	66·55	260	82·27		
167	51·72	214	66·88	261	82·61		
168	52·04	215	67·21	262	82·95		
169	52·35	216	67·55	263	83·30		
170	52·67	217	67·88	264	83·64		
171	52·99	218	68·21	265	83·98		
172	53·31	219	68·54	266	84·32		

[1]) Das Zuckersteuergesetz vom 27. Mai 1896 nebst den Ausführungsbestimmungen. S. 152

der Substanz im 100 ccm-Kölbchen mit 75 ccm Wasser löst, 5 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 hinzufügt, in einem auf 70° C. erhitzten Wasserbade unter Umschwenken auf 67° erwärmt, wozu etwa 3 Minuten erforderlich sind, noch genau 5 Minuten auf einer Temperatur von 67—70° erhält, dann sofort abkühlt, und zu 100 ccm auffüllt. 50 ccm der gut durchgemischten und filtrirten Flüssigkeit werden mit destillirtem Wasser zu 1 l aufgefüllt, und von dieser wiederum gut durchgemischten Flüssigkeit 25 ccm (= 0,1628 g der ursprünglichen Substanz) in einen Erlenmeyer'schen Kolben gebracht. Man neutralisirt dann die vorhandene freie Säure sorgfältig durch allmähliche Zugabe von 25 ccm einer Lösung, die im Liter 1,7 g wasserfreie Soda enthält, versetzt mit 50 ccm Fehling-Soxhlet'scher Lösung, erhitzt in bekannter Weise zum Sieden, und erhält darin 3 Minuten lang. Die weitere Behandlung des ausgeschiedenen Kupferoxydules ist genau dieselbe wie bei a).

Man habe z. B. auf diese Weise 0,162 g Cu, und bei der Invertzuckerbestimmung nach b) für 4 g Substanz 0,310 g Cu gefunden. Aus Tabelle IV ergiebt sich dann für Cu = 0,162 g der Gesammtzuckergehalt, als Rohrzucker gerechnet, Z = 50,13 %. Aus Tabelle III entnimmt man F = 52,1, also $I = \frac{0{,}310 \times 52{,}1}{4} = 4{,}04$ % Invertzucker. Der Gehalt an Invertzucker ist, als Rohrzucker gerechnet, in der Zahl 50,13 für den Gesammtzucker mitenthalten, also zur Berechnung der vorhandenen Saccharose, nach Verminderung um $^1/_{20}$, vom Gesammtzucker in Abzug zu bringen. Man hat demnach 50,13 — 3,84 = 46,29 % Saccharose.

Nach dieser Methode werden gemäss den Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetze die Reinheiten (s. weiter unten) derjenigen Zuckerabläufe ermittelt, die mehr als 2 % Invertzucker enthalten. Behördlicherseits wird indessen nicht der oben erwähnte Abzug des Invertzuckers gemacht, sondern der Gesammtzuckergehalt zur Berechnung des Reinheitsquotienten herangezogen.

d) Die maassanalytische Bestimmung des Invertzuckers.

Da das Reduktionsverhältniss der Fehling-Soxhlet'schen Lösung von der Koncentration abhängig, und jeder für dasselbe gefundene Wert nur für die nämliche Koncentration giltig ist, bei der er bestimmt wurde, so muss man, um zu richtigen Resultaten zu gelangen, stets unter annähernd gleichen Koncentrations-Verhältnissen arbeiten. Nach Soxhlet[1]) erhitzt man 25 ccm der Kupfervitriollösung nebst 25 ccm der alkalischen Seignettesalzlösung (s. S. 282) in einer tiefen Porzellanschale zum Kochen, und setzt von der zu untersuchenden Zuckerlösung langsam portionenweise hinzu, bis die Flüssigkeit nach 2 Minuten

[1]) Journal f. prakt. Chemie II, 21, S. 227.

langem Kochen nicht mehr blau erscheint; nachdem man durch diese Vorprobe den Invertzuckergehalt der Lösung annähernd festgestellt hat, setzt man ihr so viel Wasser zu, dass sie einprocentig wird, erhitzt nun wiederum 50 ccm der unverdünnten Fehling'schen Lösung zum Kochen, fügt von der einprocentigen Lösung so viel bei, als der Menge entspricht, die beim Vorversuche völlige Entfärbung hervorbrachte, und kocht 2 Minuten lang. Dann filtrirt man durch ein grosses Faltenfilter, und prüft das Filtrat, falls es nicht ohnehin noch deutlich blau oder grünlich gefärbt ist, auf Kupfer. Dies geschieht durch Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz einiger Tropfen einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz. Dunkle Rothfärbung zeigt eine grössere Menge, Rosafärbung nur Spuren von Kupfer an; verändert sich aber die Farbe nicht, so war alles Kupfer reducirt, und somit ein Ueberschuss der Zuckerlösung vorhanden. War Kupfer gegenwärtig, so nimmt man zu einem zweiten Versuche etwas mehr Zuckerlösung, war keines vorhanden, etwas weniger, und setzt diese Versuche so lange (meist fünf- bis sechsmal) fort, bis von zwei Versuchen, bei denen die Mengen der Zuckerlösungen nur um 0,1 ccm differiren, der eine ein kupferhaltiges, der andere ein kupferfreies Filtrat giebt, worauf man deren Mittelwerth als Resultat zu betrachten hat. 50 ccm Fehling'scher Lösung entsprechen nach Soxhlet in einprocentiger Lösung bei 2 Minuten Kochdauer: 0,2470 g Invertzucker.

Bei der Untersuchung gefärbter Lösungen kocht man das Filtrat mit einigen Tropfen der Zuckerlösung eine Minute lang, lässt dann drei bis vier Minuten ruhig stehen, giesst die Lösung ab, und wischt den Boden des Gefässes mittels eines mit weichem Filtrirpapiere umwundenen Glasstabes aus; selbst sehr geringe Mengen Kupferoxydul färben hierbei das Papier roth. — Die Resultate dieses volumetrischen Verfahrens sind mindestens auf 0,2 % genau.

Um ganz sicher zu gehen, empfiehlt es sich, den Titer der Kupferlösung einer regelmässigen Kontrolle zu unterwerfen, indem man sich dazu einer reinen Invertzuckerlösung von genau bekanntem Gehalte bedient. Zu diesem Zwecke invertirt man in einem 100 ccm-Kölbchen 9,5 g völlig reinen Rohrzucker nach der bekannten Vorschrift[1]); nach dem Auffüllen bis zur Marke und gutem Durchschütteln bringt man von der nunmehr zehnprocentigen Invertzuckerlösung 20 ccm (= 2,0 g Invertzucker) mittels der Pipette in einen Literkolben, neutralisirt genau mit verdünnter Sodalösung, und füllt zur Marke auf. Man hat so eine 0,2 procentige Invertzuckerlösung, mit der man in oben angegebener Weise titrirt.

[1]) Vgl. S. 288.

Auf dem unter d) angegebenen Verfahren beruht auch die Methode Claassen's[1]) zur Bestimmung des Invertzuckergehaltes der Rüben.

110 g fein gehackte oder gemahlene Schnitzel, oder Rübenbrei, werden unter Zusatz von 10—15 ccm Bleiessig und 2 g gefällten kohlensauren Kalkes mit Wasser in einem $^1/_2$ Liter-Kolben etwa eine Stunde auf dem Wasserbade digerirt. Nach dem Abkühlen und Auffüllen bis zur Marke wird der ziemlich klare und nur ganz schwach sauer reagirende Saft abgegossen; 100 ccm davon werden mit so viel Bleiessig, als zur völligen Klärung gerade nöthig ist, und mit Wasser auf 110 ccm aufgefüllt, und filtrirt. Von dem Filtrate werden 100 ccm mit Wasser und der zur Ausfällung des Bleies nöthigen Menge Sodalösung auf 200 ccm gebracht und wiederum filtrirt; 100 ccm dieses Filtrates, welche nunmehr den reducirenden Zucker von 10 g Rüben enthalten, dienen zur Titration mit Fehling'scher Lösung. Zunächst wird der Titer der Fehling'schen Lösung in der Weise festgestellt, dass man zu 10 ccm derselben, die zum Sieden erhitzt sind, eine in oben (S. 291) angegebener Weise hergestellte 0,2 procentige Invertzuckerlösung bei Gegenwart von 1,5 g Rohrzucker (dem durchschnittlichen Gehalte an Rohrzucker in 10 g Rüben) bis zur völligen, durch die Prüfung mit Blutlaugensalzlösung angezeigten Reduktion in bekannter Weise hinzufliessen lässt.

Zur Ausführung der Untersuchung werden die 100 ccm Flüssigkeit (s. o.) mit 10 ccm der Fehling'schen Lösung 2 Minuten im Sieden erhalten und dann mit der obigen Invertzuckerlösung titrirt, bis das Filtrat bei Prüfung mit Essigsäure und gelbem Blutlaugensalz sich kupferfrei erweist. Am bequemsten bedient man sich hierzu des von der Papierfabrik Schleicher und Schüll in Düren angefertigten Tupfreaktionspapieres. Die Differenz zwischen den für die Titerstellung und für die Untersuchung verbrauchten ccm Invertzuckerlösung, mit 0,002 multiplicirt, ergiebt den Invertzuckergehalt von 10 g Rüben, das Zehnfache hiervon den Procentgehalt.

D. Zuckerrübensamen.

Die für den Zuckerrübensamenhandel aufgestellten „Magdeburger Normen[2])" enthalten folgende Bestimmungen:

Der Rübensamen ist in guter und gesunder Beschaffenheit zu liefern und muss den folgenden Normen entsprechen.

1. 1 kg Rübensamen soll in 14 Tagen wenigstens 70 000 Keime liefern;

---

[1]) Deutsche Zuckerindustrie 1893, S. 337 und Centralblatt für d. Zuckerindustrie d. Welt 1896, No. 83.

[2]) Vereinszeitschrift 1896, S. 531.

2. hiervon müssen in 6 Tagen wenigstens 46 000 Keime ausgetrieben sein;
3. von 100 Samenknäulen müssen mindestens 75 gekeimt haben;
4. der Wassergehalt ist bis einschliesslich 14 % normal; bis einschliesslich 17 % Wassergehalt bleibt die Waare noch lieferbar; es ist jedoch bei über 14 % bis 17 % ein dem Gewichte des Wassers entsprechender Procentsatz zu vergüten;
5. fremde Bestandtheile sind bis einschliesslich 3 % gestattet; bis einschliesslich 5 % fremder Bestandtheile bleibt die Waare noch lieferbar; es ist aber bei über 3 % bis 5 % ein dem Gewichte der fremden Bestandtheile entsprechender Procentsatz zu vergüten;
6. die Verletzung auch nur einer der Normen von 1 bis 5 macht die Waare zu einer nicht lieferbaren;
7. Differenzen bei Untersuchungen werden endgültig entschieden durch das Mittel zwischen einer neuen Untersuchung seitens derjenigen Station, die die angegriffene Untersuchung gemacht, und einer vom Laboratorium des Vereines für Zuckerindustrie (Berlin) vorzunehmenden Untersuchung.

Auf die Einzelheiten dieser speciell landwirthschaftlichen Untersuchungen kann jedoch an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

II. Rübensäfte, Dünnsäfte und die bei der Saftarbeit in Betracht kommenden Produkte.

(Absüsswässer, ausgelaugte Schnitzel, Pressschlamm.)

1. Rübensaft, Dünnsaft.

Können die Saftproben nicht in frischem Zustande zur Untersuchung gebracht werden, wie das häufig beim Sammeln von Durchschnittsproben der Fall ist, so fügt man ihnen behufs Vermeidung von Zersetzungen zweckmässig eine geringe Menge Sublimat in Krystallform (Sublimat-Pastillen) zu[1]); zumeist genügt bereits $^1/_{10000}$ des Saftes, und mit $^2/_{1000}$ fand Courtonne[2]) Diffusionssaft selbst 40 Tage und sogar länger unzersetzt haltbar. Eine Volumenänderung tritt durch diesen Zusatz nicht ein (wie bei Anwendung des ebenfalls für diesen Zweck in Vorschlag gebrachten Bleiessigs), und auch sonst wird die Zusammensetzung nicht beeinflusst, so dass man mit dem konservirten Safte alle erforderlichen Bestimmungen ohne Weiteres ausführen kann. Selbstverständlich ist die Giftnatur des Sublimates in jeder Hinsicht zu berück-

[1]) Centralblatt f. d. Z.-I. d. W. 1896, S. 953.
[2]) Deutsche Zuckerindustrie 1899, S. 1206.

sichtigen; wo in dieser Beziehung für unbedingte Sicherheit keine Gewähr geboten ist, bleibt nichts übrig, als zum Zusatze der älteren und unbequemeren, aber ungefährlicheren Mittel (Bleiessig, einige Tropfen Chloroform, Formaldehyd, Schwefelkohlenstoff . . .) zurückzukehren, doch ist auch bei diesen (den Bleiessig ausgenommen) mit aller Vorsicht zu verfahren.

A. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Diese erfolgt, je nach der geforderten Schnelligkeit und Genauigkeit,
mit Hilfe von Aräometern,
unter Anwendung von Pyknometern
oder mittelst der hydrostatischen Wage von Mohr-Westphal.

Die Flüssigkeit muss vorher entluftet werden, was entweder durch zeitweiliges Stehenlassen, oder schneller durch Evakuiren in einer Flasche mit Ablaufhahn geschieht. Ein praktischer Entluftungsapparat ist von Dr. Brumme-Löbejün[1]) konstruirt worden.

Die in der Praxis der Zuckerfabrikation üblichen Aräometer sind die Saccharometer von Balling, deren Skala von diesem Forscher durch Einsenken des Instrumentes in reine Zuckerlösungen von bekannter Koncentration bestimmt, und später von Brix nochmals sorgfältig festgestellt und berechnet wurde. Die geringen Differenzen dieser beiden Skalen sind für die Praxis ohne Bedeutung. Bei Untersuchung reiner Zuckerlösungen geben solche Aräometer direkt die den specifischen Gewichten entsprechenden Gewichtsprocente Zucker an. Bei unreinen Fabrikationsprodukten sind hingegen die „Grade Brix" natürlich nicht mit dem vorhandenen reinen Zucker gleichwerthig, sondern schliessen die gesammte Trockensubstanz, also auch die gelösten Nichtzuckerstoffe mit ein; da diese jedoch die Dichtigkeit der Lösungen nicht in dem nämlichen Sinne beeinflussen wie der Zucker, so ergiebt in allen solchen Fällen der Saccharometer nicht den genauen, wahren Gehalt an allen gelösten Stoffen, d. i. die „wirkliche" Trockensubstanz, sondern nur die sog. „scheinbare" Trockensubstanz, welche von der wirklichen um so mehr abweicht, je mehr Nichtzucker vorhanden ist.

Da die Saccharometer für die Normaltemperatur 17,5° C. geprüft sind, müssen die zu untersuchenden Lösungen möglichst bei dieser Temperatur gespindelt werden. Bei Abweichungen von derselben korrigirt man, um das langwierige Abkühlen zu ersparen, die Angaben des Saccharometers, entweder gemäss Scheibler's Tabellen („Die Gehaltsermittlung der Zuckerlösungen durch Bestimmung des specifischen Gewichtes derselben", Berlin 1891), oder, da diese ursprünglich eine Normaltemperatur von nur 15° C. voraussetzen, meist nach der Stammer-Sachs'schen

[1]) Oesterreichische Chemikerzeitung 1898, S. 314.

Tabelle V. Der Gebrauch auch dieser Tabelle wird jedoch durch Anwendung der Volquartz'schen Spindel mit Korrektionsskala[1]) entbehrlich gemacht. Hier ist die Anordnung in der Weise getroffen, dass der Quecksilberfaden des Korrektionsthermometers der Spindel nicht die Temperaturgrade selbst angiebt, die bei den meisten Betriebsuntersuchungen ohne Interesse sind, sondern gleich die ihnen entsprechenden Korrektionsgrade, um die also die Anzeige der Spindel zur Rückführung auf die Normaldichte vermehrt oder vermindert werden muss.

Tabelle V.

Umrechnungstabelle der Saccharometerangaben bei verschiedenen Temperaturen auf solche bei 17·5° C. (Von Sachs.)

Temp. nach Celsius	Grade Brix der Lösung												
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60	70	75
	Der abgelesene Betrag ist zu verkleinern um:												
0°	0·27	0·30	0·41	0·52	0·62	0·72	0·82	0·92	0·98	1·11	1·22	1·25	1·29
5	0·23	0·30	0·37	0·44	0·52	0·59	0·65	0·72	0·75	0·80	0·88	0·91	0·94
10	0·20	0·26	0·29	0·33	0·36	0·39	0·42	0·45	0·48	0·50	0·54	0·58	0·61
11	0·18	0·23	0·26	0·28	0·31	0·34	0·36	0·39	0·41	0·43	0·47	0·50	0·53
12	0·16	0·20	0·22	0·24	0·26	0·29	0·31	0·33	0·34	0·36	0·40	0·42	0·46
13	0·14	0·18	0·19	0·21	0·22	0·24	0·26	0·27	0·28	0·29	0·33	0·35	0·39
14	0·12	0·15	0·16	0·17	0·18	0·19	0·21	0·22	0·22	0·23	0·26	0·28	0·32
15	0·09	0·11	0·12	0·14	0·14	0·15	0·16	0·17	0·16	0·17	0·19	0·21	0·25
16	0·06	0·07	0·08	0·09	0·10	0·10	0·11	0·12	0·12	0·12	0·14	0·16	0·18
17	0·02	0·02	0·03	0·03	0·03	0·04	0·04	0·04	0·04	0·04	0·05	0·05	0·06
	Der abgelesene Betrag ist zu vergrössern um:												
18	0·02	0·03	0·03	0·03	0·03	0·03	0·03	0·03	0·03	0·03	0·03	0·03	0·02
19	0·06	0·08	0·08	0·09	0·09	0·10	0·10	0·10	0·10	0·10	0·10	0·08	0·06
20	0·11	0·14	0·15	0·17	0·17	0·18	0·18	0·18	0·19	0·19	0·18	0·15	0·11
21	0·16	0·20	0·22	0·24	0·24	0·25	0·25	0·25	0·26	0·26	0·25	0·22	0·18
22	0·21	0·26	0·29	0·31	0·31	0·32	0·32	0·32	0·33	0·34	0·32	0·29	0·25
23	0·27	0·32	0·35	0·37	0·38	0·39	0·39	0·39	0·40	0·42	0·39	0·36	0·33
24	0·32	0·38	0·41	0·43	0·44	0·46	0·46	0·47	0·47	0·50	0·46	0·43	0·40
25	0·37	0·44	0·47	0·49	0·51	0·53	0·54	0·55	0·55	0·58	0·54	0·51	0·48
26	0·43	0·50	0·54	0·56	0·58	0·60	0·61	0·62	0·62	0·66	0·62	0·58	0·55
27	0·49	0·57	0·61	0·63	0·65	0·68	0·68	0·69	0·70	0·74	0·70	0·65	0·62
28	0·56	0·64	0·68	0·70	0·72	0·76	0·76	0·78	0·78	0·82	0·78	0·72	0·70
29	0·63	0·71	0·75	0·78	0·79	0·84	0·84	0·86	0·86	0·90	0·86	0·80	0·78
30	0·70	0·78	0·82	0·87	0·87	0·92	0·92	0·94	0·94	0·98	0·94	0·88	0·86
35	1·10	1·17	1·22	1·24	1·30	1·32	1·33	1·35	1·36	1·39	1·34	1·27	1·25
40	1·50	1·61	1·67	1·71	1·73	1·79	1·79	1·80	1·82	1·83	1·78	1·69	1·65
50	—	2·65	2·71	2·74	2·78	2·80	2·80	2·80	2·80	2·79	2·70	2·56	2·51
60	—	3·87	3·88	3·88	3·88	3·88	3·88	3·88	3·90	3·82	3·70	3·43	3·41
70	—	5·17	5·18	5·20	5·14	5·13	5·10	5·08	5·06	4·90	4·72	4·47	4·35
80	—	—	6·62	6·59	6·54	6·46	6·38	6·30	6·26	6·06	5·82	5·50	5·33
90	—	—	8·26	8·16	8·06	7·97	7·83	7·71	7·58	7·30	6·96	6·58	6·37
100	—	—	10·01	9·87	9·72	9·56	9·39	9·21	9·03	8·64	8·22	7·76	7·42

[1]) Vereinszeitschrift 1896, S. 392.

Für manche Handelsprodukte, z. B. Melassen, wird vom Handel immer noch die Angabe der Grade Baumé verlangt, obwohl die Skala Baumé's eine rein empirische ist und ihre Grade in keinerlei direktem Zusammenhange mit dem Zuckergehalte der Lösungen stehen; zudem unterscheidet man auch noch die „alten" und (die richtiger berechneten, für Handelszwecke aber weniger gebräuchlichen) „neuen" Grade Baumé. Ueber die Beziehungen zwischen specifischem Gewichte, Graden Brix, alten und neuen Graden Baumé giebt Tabelle VI von Mategczek[1]) und Scheibler[2]) Aufschluss.

Eine sehr genaue Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Zuckerlösungen, die namentlich mit Vortheil anzuwenden ist, wenn nur geringe Mengen Material zur Verfügung stehen, beruht auf der Anwendung von Pyknometern. Im Allgemeinen bedient man sich eines tarirten 50 ccm-Kölbchens, das mit der zu untersuchenden Flüssigkeit genau bis zur Marke gefüllt wird (Temp. 17,5° C.); das Gewicht der Flüssigkeit in g, durch 50 dividirt, ergiebt dann unmittelbar deren specifisches Gewicht. Für sehr genaue Bestimmungen und besondere Fälle, z. B. für die Untersuchung des specifischen Gewichtes von Melassen, dienen Pyknometer anderer Art, die an betreffender Stelle beschrieben werden sollen.

Die Anwendung der allbekannten Mohr-Westphal'schen Wage in ihren verschiedenen Formen bietet hinsichtlich der Zuckerlösungen keinerlei Besonderheiten.

B. Die Bestimmung des Zuckergehaltes.

1. Gewichtsmethode. Man wägt 26,048 g des Saftes in der Tarirschale, spült verlustlos in ein 100 ccm-Kölbchen und fügt Bleiessig[3]) hinzu. Dieser Zusatz von Bleiessig bezweckt nicht nur eine Klärung der Lösung, sondern auch eine Ausfällung optisch aktiver Nichtzuckerstoffe[4]). Im Allgemeinen ist der Zusatz dieses Klärmittels so zu bemessen, dass kein merklicher Ueberschuss desselben vorhanden bleibt; sobald also eine Probe der betreffenden Lösung mit einem weiteren Tropfen Bleiessig keine Fällung mehr ergiebt, ist genügend Bleiessig zugesetzt worden; häufig kann schon der Eintritt schwach alkalischer Reaktion als Kennzeichen hierfür dienen. Nach Zusatz des Bleiessigs füllt man bis zur Marke auf, mischt, filtrirt und polarisirt.

---

[1]) Vereinszeitschrift 1865, S. 580; 1874, S. 827.

[2]) Vereinszeitschrift 1870, S. 263: 1874, S. 950; 1877, S. 32.

[3]) S. S. 273, Anm. 2.

[4]) Vgl. Claassen, Vereinszeitschrift 1890, S. 380 und 385.

Tabelle VI.

Zum Vergleich zwischen Gewichtsprocenten oder Graden nach Brix, specifischem Gewicht, und Graden nach Baumé, für reine Zuckerlösungen von 0 bis 95 Procent. (Temperatur: 17,5° Celsius.)

Von Scheibler und Mategczek.

Gewichtsprocente Zucker oder Grade Brix	Specifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte	Gewichtsprocente Zucker oder Grade Brix	Specifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte	Gewichtsprocente Zucker oder Grade Brix	Specifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte
0·0	1·00000	0·0	0·0	3·9	1·01531	2·2	2·2	7·8	1·03105	4·4	4·3
0·1	1·00038	0·1	0·1	4·0	1·01570	2·3	2·2	7·9	1·03146	4·5	4·4
0·2	1·00077	0·1	0·1	4·1	1·01610	2·3	2·3	8·0	1·03187	4·5	4·4
0·3	1·00116	0·2	0·2	4·2	1·01650	2·4	2·3	8·1	1·03228	4·6	4·5
0·4	1·00155	0·2	0·2	4·3	1·01690	2·4	2·4	8·2	1·03270	4·6	4·6
0·5	1·00193	0·3	0·3	4·4	1·01730	2·5	2·4	8·3	1·03311	4·7	4·6
0·6	1·00232	0·3	0·3	4·5	1·01770	2·55	2·5	8·4	1·03352	4·8	4·7
0·7	1·00271	0·4	0·4	4·6	1·01810	2·6	2·6	8·5	1·03393	4·8	4·7
0·8	1·00310	0·45	0·4	4·7	1·01850	2·7	2·6	8·6	1·03434	4 9	4·8
0·9	1·00349	0·5	0·5	4·8	1·01890	2·7	2·7	8·7	1·03475	4·9	4·8
1·0	1·00388	0·6	0·55	4·9	1·01930	2·8	2·7	8·8	1·03517	5·0	4·9
1·1	1·00427	0·6	0·6	5·0	1·01970	2·8	2·8	8·9	1·03558	5·0	4·9
1·2	1·00466	0·7	0·7	5·1	1·02010	2·9	2·8	9·0	1·03599	5·1	5·0
1·3	1·00505	0·7	0·7	5·2	1·02051	2·95	2·9	9·1	1·03640	5·2	5·0
1·4	1·00544	0·8	0·8	5·3	1·02091	3·0	2·9	9·2	1·03682	5·2	5·1
1·5	1·00583	0·85	0·8	5·4	1·02131	3·1	3·0	9·3	1·03723	5·3	5·2
1·6	1·00622	0·9	0·9	5·5	1·02171	3·1	3·0	9·4	1·03765	5·3	5·2
1·7	1·00662	1·0	0·9	5·6	1·02211	3·2	3·1	9·5	1·03806	5·4	5·3
1·8	1·00701	1·0	1·0	5·7	1·02252	3·2	3·2	9·6	1·03848	5·4	5·3
1·9	1·00740	1·1	1·05	5·8	1·02292	3·3	3·2	9·7	1·03889	5·5	5·4
2·0	1·00779	1·1	1·1	5·9	1·02333	3·35	3·3	9·8	1·03931	5·55	5·4
2·1	1·00818	1·2	1·2	6·0	1·02373	3·4	3·3	9·9	1·03972	5·6	5·5
2·2	1·00858	1·2	1·2	6·1	1·02413	3·5	3·4	10·0	1·04014	5·7	5·5
2·3	1·00897	1·3	1·3	6·2	1·02454	3·5	3·4	10·1	1·04055	5·7	5·6
2·4	1·00936	1·4	1·3	6·3	1·02494	3·6	3·5	10·2	1·04097	5·8	5·7
2·5	1·00976	1·4	1·4	6·4	1·02535	3·6	3·6	10·3	1·04139	5·8	5·7
2·6	1·01015	1·5	1·4	6·5	1·02575	3·7	3·6	10·4	1·04180	5·9	5·8
2·7	1·01055	1·5	1·5	6·6	1·02616	3·7	3·7	10·5	1·04222	5·9	5·8
2·8	1·01094	1·6	1·55	6·7	1·02657	3·8	3·7	10·6	1·04264	6·0	5·9
2·9	1·01134	1·6	1·6	6·8	1·02697	3·9	3·8	10·7	1·04306	6·1	5·9
3·0	1·01173	1·7	1·7	6·9	1·02738	3·9	3·8	10·8	1·04348	6·1	6·0
3·1	1·01213	1·8	1·7	7·0	1·02779	4·0	3·9	10·9	1·04390	6·2	6·05
3·2	1·01252	1·8	1·8	7·1	1·02819	4·0	3·9	11·0	1·04431	6·2	6·1
3·3	1·01292	1·9	1·8	7·2	1·02860	4·1	4·0	11·1	1·04473	6·3	6·2
3·4	1·01332	1·9	1·9	7·3	1·02901	4·1	4·1	11·2	1·04515	6·3	6·2
3·5	1·01371	2·0	1·9	7·4	1·02942	4·2	4·1	11·3	1·04557	6·4	6·3
3·6	1·01411	2·0	2·0	7·5	1·02983	4·25	4·2	11·4	1·04599	6·5	6·3
3·7	1·01451	2·1	2·0	7·6	1·03024	4·3	4·2	11·5	1·04641	6·5	6·4
3·8	1·01491	2·2	2·1	7·7	1·03064	4·4	4·3	11·6	1·04683	6·6	6·4

Tabelle VI (Fortsetzung).

Gewichtsprocente Zucker oder Grade Brix	Specifisches Gewicht	Grade Baumé		Gewichtsprocente Zucker oder Grade Brix	Specifisches Gewicht	Grade Baumé		Gewichtsprocente Zucker oder Grade Brix	Specifisches Gewicht	Grade Baumé	
		neue	alte			neue	alte			neue	alte
11·7	1·04726	6·6	6·5	16·6	1·06827	9·4	9·2	21·5	1·09004	12·1	11·9
11·8	1·04768	6·7	6·55	16·7	1·06871	9·4	9·25	21·6	1·09049	12·1	11·95
11·9	1·04810	6·7	6·6	16·8	1·06914	9·5	9·3	21·7	1·09095	12·2	12·0
12·0	1·04852	6·8	6·7	16·9	1·06958	9·5	9·4	21·8	1·09140	12·3	12·05
12·1	1·04894	6·8	6·7	17·0	1·07002	9·6	9·4	21·9	1·09185	12·3	12·1
12·2	1·04937	6·9	6·8	17·1	1·07046	9·7	9·5	22·0	1·09231	12·4	12·2
12·3	1·04979	7·0	6·8	17·2	1·07090	9·75	9·5	22·1	1·09276	12·5	12·2
12·4	1·05021	7·0	6·9	17·3	1·07133	9·8	9·6	22·2	1·09321	12·5	12·3
12·5	1·05064	7·1	6·9	17·4	1·07177	9·8	9·6	22·3	1·09367	12·6	12·3
12·6	1·05106	7·1	7·0	17·5	1·07221	9·9	9·7	22·4	1·09412	12·6	12·4
12·7	1·05149	7·2	7·05	17·6	1·07265	9·9	9·7	22·5	1·09458	12·7	12·4
12·8	1·05191	7·2	7·1	17·7	1·07309	10·0	9·8	22·6	1·09503	12·7	12·5
12·9	1·05233	7·3	7·2	17·8	1·07353	10·0	9·9	22·7	1·09549	12·8	12·55
13·0	1·05276	7·4	7·2	17·9	1·07397	10·1	9·9	22·8	1·09595	12·85	12·6
13·1	1·05318	7·4	7·3	18·0	1·07441	10·1	10·0	22·9	1·09640	12·9	12·7
13·2	1·05361	7·5	7·3	18·1	1·07485	10·2	10·0	23·0	1·09686	13·0	12·7
13·3	1·05404	7·5	7·4	18·2	1·07530	10·3	10·1	23·1	1·09732	13·0	12·8
13·4	1·05446	7·6	7·4	18·3	1·07574	10·3	10·1	23·2	1·09777	13·1	12·8
13·5	1·05489	7·6	7·5	18·4	1·07618	10·4	10·2	23·3	1·09823	13·1	12·9
13·6	1·05532	7·7	7·5	18·5	1·07662	10·4	10·2	23·4	1·09869	13·2	12·9
13·7	1·05574	7·75	7·6	18·6	1·07706	10·5	10·3	23·5	1·09915	13·2	13·0
13·8	1·05617	7·8	7·65	18·7	1·07751	10·5	10·35	23·6	1·09961	13·3	13·0
13·9	1·05660	7·9	7·7	18·8	1·07795	10·6	10·4	23·7	1·10007	13·3	13·1
14·0	1·05703	7·9	7·8	18·9	1·07839	10·6	10·5	23·8	1·10053	13·4	13·15
14·1	1·05746	8·0	7·8	19·0	1·07884	10·7	10·5	23·9	1·10099	13·5	13·2
14·2	1·05789	8·0	7·9	19·1	1·07928	10·8	10·6	24·0	1·10145	13·5	13·3
14·3	1·05831	8·1	7·9	19·2	1·07973	10·8	10·6	24·1	1·10191	13·6	13·3
14·4	1·05874	8·1	8·0	19·3	1·08017	10·9	10·7	24·2	1·10237	13·6	13·4
14·5	1·05917	8·2	8·0	19·4	1·08062	10·9	10·7	24·3	1·10283	13·7	13·4
14·6	1·05960	8·3	8·1	19·5	1·08106	11·0	10·8	24·4	1·10329	13·7	13·5
14·7	1·06003	8·3	8·15	19·6	1·08151	11·1	10·85	24·5	1·10375	13·8	13·5
14·8	1·06047	8·4	8·2	19·7	1·08196	11·1	10·9	24·6	1·10421	13·8	13·6
14·9	1·06090	8·4	8·3	19·8	1·08240	11·2	11·0	24·7	1·10468	13·9	13·6
15·0	1·06133	8·5	8·3	19·9	1·08285	11·2	11·0	24·8	1·10514	14·0	13·7
15·1	1·06176	8·5	8·4	20·0	1·08329	11·3	11·1	24·9	1·10560	14·0	13·75
15·2	1·06219	8·55	8·4	20·1	1·08374	11·3	11·1	25·0	1·10607	14·1	13·8
15·3	1·06262	8·6	8·5	20·2	1·08419	11·4	11·2	25·1	1·10653	14·1	13·9
15·4	1·06306	8·7	8·5	20·3	1·08464	11·5	11·2	25·2	1·10700	14·2	13·9
15·5	1·06349	8·8	8·6	20·4	1·08509	11·5	11·3	25·3	1·10746	14·2	14·0
15·6	1·06392	8·8	8·65	20·5	1·08553	11·6	11·3	25·4	1·10793	14·3	14·0
15·7	1·06436	8·9	8·7	20·6	1·08599	11·6	11·4	25·5	1·10839	14·3	14·1
15·8	1·06479	8·9	8·8	20·7	1·08643	11·7	11·45	25·6	1·10886	14·4	14·1
15·9	1·06522	9·0	8·8	20·8	1·08688	11·7	11·5	25·7	1·10932	14·5	14·2
16·0	1·06566	9·0	8·9	20·9	1·08733	11·8	11·6	25·8	1·10979	14·5	14·2
16·1	1·06609	9·1	8·9	21·0	1·08778	11·8	11·6	25·9	1·11026	14·6	14·3
16·2	1·06653	9·2	9·0	21·1	1·08824	11·9	11·7	26·0	1·11072	14·6	14·35
16·3	1·06696	9·2	9·0	21·2	1·08869	11·95	11·7	26·1	1·11119	14·7	14·4
16·4	1·06740	9·3	9·1	21·3	1·08914	12·0	11·8	26·2	1·11166	14·7	14·5
16·5	1·06783	9·3	9·1	21·4	1·08959	12·0	11·8	26·3	1·11213	14·8	14·5

Tabelle VI. (Fortsetzung.)

Gewichtsprocente Zucker oder Grade Brix	Specifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte	Gewichtsprocente Zucker oder Grade Brix	Specifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte	Gewichtsprocente Zucker oder Grade Brix	Specifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte
26·4	1·11259	14·85	14·6	31·3	1·13594	17·6	17·2	36·2	1·16011	20·25	19·9
26·5	1·11306	14·9	14·6	31·4	1·13642	17·6	17·3	36·3	1·16061	20·3	19·9
26·6	1·11353	15·0	14·7	31·5	1·13691	17·7	17·3	36·4	1·16111	20·4	20·0
26·7	1·11400	15·0	14·7	31·6	1·13740	17·7	17·4	36·5	1·16162	20·4	20·0
26·8	1·11447	15·1	14·8	31·7	1·13788	17·8	17·4	36·6	1·16212	20·5	20·1
26·9	1·11494	15·1	14·8	31·8	1·13837	17·8	17·5	36·7	1·16262	20·5	20·1
27·0	1·11541	15·2	14·9	31·9	1·13885	17·9	17·55	36·8	1·16313	20·6	20·2
27·1	1·11588	15·2	14·9	32·0	1·13934	17·95	17·6	36·9	1·16363	20·6	20·2
27·2	1·11635	15·3	15·0	32·1	1·13983	18·0	17·7	37·0	1·16413	20·7	20·3
27·3	1·11682	15·3	15·1	32·2	1·14032	18·0	17·7	37·1	1·16464	20·7	20·35
27·4	1·11729	15·4	15·1	32·3	1·14081	18·1	17·8	37·2	1·16514	20·8	20·4
27·5	1·11776	15·5	15·2	32·4	1·14129	18·2	17·8	37·3	1·16565	20·9	20·5
27·6	1·11824	15·5	15·2	32·5	1·14178	18·2	17·9	37·4	1·16616	20·9	20·5
27·7	1·11871	15·6	15·3	32·6	1·14227	18·3	17·9	37·5	1·16666	21·0	20·6
27·8	1·11918	15·6	15·3	32·7	1·14276	18·3	18·0	37·6	1·16717	21·0	20·6
27·9	1·11965	15·7	15·4	32·8	1·14325	18·4	18·0	37·7	1·16768	21·1	20·7
28·0	1·12013	15·7	15·4	32·9	1·14374	18·4	18·1	37·8	1·16818	21·1	20·7
28·1	1·12060	15·8	15·5	33·0	1·14423	18·5	18·15	37·9	1·16869	21·2	20·8
28·2	1·12107	15·8	15·55	33·1	1·14472	18·55	18·2	38·0	1·16920	21·2	20·8
28·3	1·12155	15·9	15·6	33·2	1·14521	18·6	18·25	38·1	1·16971	21·3	20·9
28·4	1·12202	16·0	15·7	33·3	1·14570	18·7	18·3	38·2	1·17022	21·35	20·9
28·5	1·12250	16·0	15·7	33·4	1·14620	18·7	18·4	38·3	1·17072	21·4	21·0
28·6	1·12297	16·1	15·8	33·5	1·14669	18·8	18·4	38·4	1·17123	21·5	21·05
28·7	1·12345	16·1	15·8	33·6	1·14718	18·8	18·5	38·5	1·17174	21·5	21·1
28·8	1·12393	16·2	15·9	33·7	1·14767	18·9	18·5	38·6	1·17225	21·6	21·15
28·9	1·12440	16·2	15·9	33·8	1·14817	18·9	18·6	38·7	1·17276	21·6	21·2
29·0	1·12488	16·3	16·0	33·9	1·14866	19·0	18·6	38·8	1·17327	21·7	21·3
29·1	1·12536	16·3	16·0	34·0	1·14915	19·05	18·7	38·9	1·17379	21·7	21·3
29·2	1·12583	16·4	16·1	34·1	1·14965	19·1	18·7	39·0	1·17430	21·8	21·4
29·3	1·12631	16·5	16·1	34·2	1·15014	19·2	18·8	39·1	1·17481	21·8	21·4
29·4	1·12679	16·5	16·2	34·3	1·15064	19·2	18·85	39·2	1·17532	21·9	21·5
29·5	1·12727	16·6	16·25	34·4	1·15113	19·3	18·9	39·3	1·17583	21·9	21·5
29·6	1·12775	16·6	16·3	34·5	1·15163	19·3	18·95	39·4	1·17635	22·0	21·6
29·7	1·12823	16·7	16·4	34·6	1·15213	19·4	19·0	39·5	1·17686	22·05	21·6
29·8	1·12871	16·7	16·4	34·7	1·15262	19·4	19·1	39·6	1·17737	22·1	21·7
29·9	1·12919	16·8	16·5	34·8	1·15312	19·5	19·1	39·7	1·17789	22·2	21·7
30·0	1·12967	16·8	16·5	34·9	1·15362	19·5	19·2	39·8	1·17840	22·2	21·8
30·1	1·13015	16·9	16·6	35·0	1·15411	19·6	19·2	39·9	1·17892	22·3	21·85
30·2	1·13063	16·95	16·6	35·1	1·15461	19·65	19·3	40·0	1·17943	22·3	21·9
30·3	1·13111	17·0	16·7	35·2	1·15511	19·7	19·3	40·1	1·17995	22·4	22·0
30·4	1·13159	17·1	16·7	35·3	1·15561	19·8	19·4	40·2	1·18046	22·4	22·0
30·5	1·13207	17·1	16·8	35·4	1·15611	19·8	19·4	40·3	1·18098	22·5	22·1
30·6	1·13255	17·2	16·85	35·5	1·15661	19·9	19·5	40·4	1·18150	22·5	22·1
30·7	1·13304	17·2	16·9	35·6	1·15710	19·9	19·55	40·5	1·18201	22·6	22·2
30·8	1·13352	17·3	17·0	35·7	1·15760	20·0	19·6	40·6	1·18253	22·6	22·2
30·9	1·13400	17·3	17·0	35·8	1·15810	20·0	19·65	40·7	1·18305	22·7	22·3
31·0	1·13449	17·4	17·1	35·9	1·15861	20·1	19·7	40·8	1·18357	22·8	22·3
31·1	1·13497	17·45	17·1	36·0	1·15911	20·1	19·8	40·9	1·18408	22·8	22·4
31·2	1·13545	17·5	17·2	36·1	1·15961	20·2	19·8	41·0	1·18460	22·9	22·4

Tabelle VI (Fortsetzung).

Gewichtsprocente Zucker oder Grade Brix	Specifisches Gewicht	Grade Baumé		Gewichtsprocente Zucker oder Grade Brix	Specifisches Gewicht	Grade Baumé		Gewichtsprocente Zucker oder Grade Brix	Specifisches Gewicht	Grade Baumé	
		neue	alte			neue	alte			neue	alte
41·1	1·18512	22·9	22·5	46·0	1·21100	25·6	25·1	50·9	1·23777	28·2	27·7
41·2	1·18564	23·0	22·5	46·1	1·21154	25·6	25·1	51·0	1·23832	28·2	27·7
41·3	1·18616	23·0	22 6	46·2	1·21208	25·7	25·2	51·1	1·23888	28·3	27·8
41·4	1·18668	23·1	22·65	46·3	1·21261	25·7	25·2	51·2	1·23943	28·35	27·8
41·5	1·18720	23·1	22·7	46·4	1·21315	25·8	25·3	51·3	1·23999	28·4	27·9
41·6	1·18772	23·2	22·75	46·5	1·21369	25·8	25·35	51·4	1·24055	28·5	27·9
41·7	1·18824	23·25	22·8	46·6	1·21423	25·9	25·4	51·5	1·24111	28·5	28 0
41·8	1·18877	23·3	22·9	46·7	1·21477	25·95	25·45	51·6	1·24166	28·6	28·0
41·9	1·18929	23·4	22·9	46·8	1·21531	26·0	25·5	51·7	1·24222	28·6	28·1
42·0	1·18981	23·4	23·0	46·9	1·21585	26·1	25·6	51·8	1·24278	28·7	28·1
42·1	1·19033	23·5	23·0	47·0	1·21639	26·1	25·6	51·9	1·24334	28·7	28·2
42·2	1·19086	23·5	23·1	47·1	1·21693	26·2	25·7	52·0	1·24390	28·8	28·2
42·3	1·19138	23·6	23·1	47·2	1·21747	26·2	25·7	52·1	1·24446	28·8	28·3
42·4	1·19190	23·6	23·2	47·3	1·21802	26·3	25·8	52·2	1·24502	28·9	28·3
42·5	1·19243	23·7	23·2	47·4	1·21856	26·3	25·8	52·3	1·24558	28·9	28·4
42·6	1·19295	23·7	23·3	47·5	1·21910	26·4	25·9	52·4	1·24614	29·0	28·4
42·7	1·19348	23·8	23·3	47·6	1·21964	26·4	25·9	52·5	1·24670	29·0	28·5
42·8	1·19400	23·8	23·4	47·7	1·22019	26 5	26·0	52·6	1·24726	29·1	28·5
42·9	1·19453	23·9	23·45	47·8	1·22073	26·5	26·0	52·7	1·24782	29·15	28·6
43·0	1·19505	23·95	23·5	47·9	1·22127	26·6	26·1	52·8	1·24839	29·2	28·65
43·1	1·19558	24·0	23·55	48·0	1·22182	26·6	26·1	52·9	1·24895	29·2	28·7
43·2	1·19611	24·1	23·6	48·1	1·22236	26·7	26·2	53·0	1·24951	29·3	28·75
43·3	1·19663	24·1	23·7	48·2	1·22291	26·75	26·2	53·1	1·25008	29·4	28·8
43·4	1·19716	24·2	23·7	48·3	1·22345	26·8	26·3	53·2	1·25064	29·4	28·85
43·5	1·19769	24·2	23·8	48·4	1·22400	26·9	26·35	53·3	1·25120	29·5	28·9
43·6	1·19822	24·3	23·8	48·5	1·22455	26·9	26·4	53·4	1·25177	29·5	28·9
43·7	1·19875	24·3	23·9	48·6	1·22509	27·0	26·45	53·5	1·25233	29·6	29·0
43·8	1·19927	24·4	23·9	48·7	1·22564	27·0	26·5	53·6	1·25290	29·6	29·1
43·9	1·19980	24·4	24·0	48·8	1·22619	27·1	26·6	53·7	1·25347	29·7	29·1
44·0	1·20033	24·5	24·0	48·9	1·22673	27·1	26·6	53·8	1·25403	29·7	29·2
44·1	1·20086	24·55	24·1	49·0	1·22728	27·2	26·7	53·9	1·25460	29·8	29·2
44·2	1·20139	24·6	24·1	49·1	1·22783	27·2	26·7	54·0	1·25517	29·8	29·3
44·3	1·20192	24·65	24·2	49·2	1·22838	27·3	26·8	54·1	1·25573	29·9	29·3
44·4	1·20245	24·7	24·2	49·3	1·22893	27·3	26·8	54·2	1·25630	29·9	29·4
44·5	1·20299	24·8	24·3	49·4	1·22948	27·4	26·9	54·3	1·25687	30·0	29·4
44·6	1·20352	24·8	24·35	49·5	1·23003	27·4	26·9	54·4	1·25744	30·05	29·5
44·7	1·20405	24·9	24·4	49·6	1·23058	27·5	27·0	54·5	1·25801	30·1	29·5
44·8	1·20458	24·9	24·45	49·7	1·23113	27·6	27·0	54·6	1·25857	30·2	29·6
44·9	1·20512	25·0	24·5	49·8	1·23168	27·6	27·1	54·7	1·25914	30·2	29·6
45·0	1·20565	25·0	24·6	49·9	1·23223	27·7	27·1	54·8	1·25971	30·3	29·7
45·1	1·20618	25·1	24·6	50·0	1·23278	27·7	27·2	54·9	1·26028	30·3	29·7
45·2	1·20672	25·1	24·7	50·1	1·23334	27·8	27·2	55·0	1·26086	30·4	29·8
45·3	1·20725	25·2	24·7	50·2	1·23389	27·8	27·3	55·1	1·26143	30·4	29·8
45·4	1·20779	25·2	24·8	50·3	1·23444	27·9	27·3	55·2	1·26200	30·5	29·9
45·5	1·20832	25·3	24·8	50·4	1·23499	27·9	27·4	55·3	1·26257	30·5	29·9
45·6	1·20886	25·4	24·9	50·5	1·23555	28·0	27·45	55·4	1·26314	30·6	30·0
45·7	1·20939	25·4	24·9	50·6	1·23610	28·0	27·5	55·5	1·26372	30·6	30·05
45·8	1·20993	25·5	25·0	50·7	1·23666	28·1	27·55	55·6	1·26429	30·7	30·1
45·9	1·21046	25·5	25·0	50·8	1·23721	28·1	27·6	55·7	1·26486	30·7	30·15

Tabelle VI (Fortsetzung).

Gewichtsprocente Zucker oder Grade Brix	Specifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte	Gewichtsprocente Zucker oder Grade Brix	Specifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte	Gewichtsprocente Zucker oder Grade Brix	Specifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte
55·8	1·26544	30·8	30·2	60·7	1·29403	33·35	32·7	65·6	1·32355	35·9	35·2
55·9	1·26601	30·8	30·25	60·8	1·29462	33·4	32·8	65·7	1·32417	35·9	35·25
56·0	1·26658	30·9	30·3	60·9	1·29521	33·45	32·8	65·8	1·32478	36·0	35·3
56·1	1·26716	30·9	30·4	61·0	1·29581	33·5	32·9	65·9	1·32539	36 0	35·35
56·2	1·26773	31·0	30·4	61·1	1·29640	33·6	32·9	66·0	1·32601	36·1	35·4
56·3	1·26831	31·05	30·5	61·2	1·29700	33·6	33·0	66·1	1·32661	36·1	35·5
56·4	1·26889	31·1	30·5	61·3	1·29759	33·7	33·0	66·2	1·32724	36·2	35 5
56·5	1·26946	31·2	30·6	61·4	1·29819	33·7	33·1	66·3	1·32785	36·2	35·6
56·6	1·27004	31·2	30·6	61·5	1·29878	33·8	33·1	66·4	1·32847	36·3	35·6
56·7	1·27062	31·3	30·7	61·6	1·29938	33·8	33·2	66·5	1·32908	36·3	35·7
56·8	1·27120	31·3	30·7	61.7	1·29998	33·9	33·2	66·6	1·32970	36·4	35·7
56·9	1·27177	31·4	30·8	61·8	1·30057	33·9	33·3	66·7	1·33031	36·4	35·8
57·0	1·27235	31·4	30·8	61·9	1·30117	34·0	33·3	66·8	1·33093	36·5	35·8
57·1	1·27293	31·5	30·9	62·0	1·30177	34·0	33·4	66·9	1·33155	36·5	35·9
57·2	1·27351	31·5	30·9	62·1	1·30237	34·1	33·4	67·0	1·33217	36·6	35·9
57·3	1·27409	31·6	31·0	62·2	1·30297	34·1	33·5	67·1	1·33278	36·6	36·0
57·4	1·27464	31·6	31·0	62·3	1·30356	34·2	33·5	67·2	1·33340	36·7	36·0
57·5	1·27525	31·7	31·1	62·4	1·30416	34·2	33·6	67·3	1·33402	36·75	36·1
57·6	1·27583	31·7	31·1	62·5	1·30476	34·3	33·6	67·4	1·33464	36·8	36·1
57·7	1·27641	31·8	31·2	62·6	1·30536	34·3	33·7	67·5	1·33526	36 85	36·2
57·8	1·27699	31·8	31·2	62 7	1 30596	34·4	33·7	67·6	1·33588	36·9	36·2
57·9	1·27758	31·9	31·3	62·8	1·30657	34·4	33·8	67·7	1·33650	36·95	36·3
58·0	1·27816	31·9	31·3	62·9	1·30717	34·5	33·8	67·8	1·33712	37·0	36·3
58·1	1·27874	32·0	31·4	63·0	1·30777	34·5	33·9	67·9	1·33774	37·0	36·4
58·2	1·27932	32·0	31·4	63·1	1·30837	34·6	33·9	68·0	1·33836	37·1	36·4
58·3	1·27991	32·1	31·5	63·2	1·30897	34·6	34·0	68 1	1·33899	37·1	36 5
58·4	1·28049	32·15	31·5	63·3	1·30958	34·7	34·0	68·2	1·33961	37·2	36·5
58·5	1·28107	32·2	31·6	63·4	1·31018	34·7	34·1	68·3	1·34053	37·3	36·6
58·6	1·28166	32·3	31·6	63·5	1·31078	34·8	34·1	68·4	1·34085	37·3	36·6
58·7	1·28224	32·3	31·7	63·6	1·31139	34·85	34·2	68·5	1·34148	37·4	36·7
58·8	1·28283	32·4	31·7	63·7	1·31199	34·9	34·2	68·6	1·34210	37·4	36·7
58·9	1·28342	32·4	31·8	63·8	1·31260	34·95	34·3	68·7	1·34273	37·5	36·8
59·0	1·28400	32·5	31·85	63·9	1·31320	35·0	34·3	68·8	1·34335	37·5	36·8
59·1	1·28459	32·5	31·9	64·0	1·31381	35·1	34·4	68·9	1·34398	37·6	36·9
59·2	1·28518	32·6	31·95	64·1	1·31442	35·1	34·4	69·0	1·34460	37·6	36·9
59·3	1·28576	32·6	32·0	64·2	1·31502	35·2	34·5	69·1	1·34523	37·7	37·0
59·4	1·28635	32·7	32·05	64·3	1·31563	35·2	34·5	69·2	1·34585	37·7	37·0
59·5	1·28694	32·7	32·1	64·4	1·31624	35·3	34·6	69·3	1·34648	37·8	37·1
59·6	1·28753	32·8	32·15	64·5	1·31684	35·3	34·6	69·4	1·34711	37·8	37·1
59·7	1·28812	32·8	32·2	64·6	1·31745	35·4	34·7	69·5	1·34774	37·9	37·2
59·8	1·28871	32·9	32·3	64·7	1·31806	35·4	34·7	69·6	1·34836	37·9	37·2
59·9	1·28930	32·9	32·3	64·8	1·31867	35·5	34·8	69·7	1·34899	38·0	37·3
60·0	1·28989	33·0	32·4	64·9	1·31928	35·5	34·8	69·8	1·34962	38·0	37·3
60·1	1·29048	33·0	32·4	65·0	1·31989	35·6	34·9	69·9	1·35025	38·1	37·4
60·2	1·29107	33·1	32·5	65·1	1·32050	35·6	34·95	70·0	1·35088	38·1	37·4
60·3	1·29166	33·1	32·5	65·2	1·32111	35·7	35·0	70·1	1·35151	38·2	37·5
60·4	1·29225	33·2	32·6	65·3	1·32172	35·7	35·05	70·2	1·35214	38·2	37·5
60·5	1·29284	33·2	32·6	65·4	1·32233	35·8	35·1	70·3	1·35377	38·3	37·6
60·6	1·29343	33·3	32·7	65·5	1·32294	35·8	35·15	70·4	1·35350	38·3	37·6

Tabelle VI. (Fortsetzung).

Gewichtsprocente Zucker oder Grade Brix	Specifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte	Gewichtsprocente Zucker oder Grade Brix	Specifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte	Gewichtsprocente Zucker oder Grade Brix	Specifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte
70·5	1·35403	38·4	37·7	75·4	1·38547	40·8	40·1	80·3	1·41787	43·2	42·4
70·6	1·35466	38·4	37·7	75·5	1·38612	40·9	40·1	80·4	1·41854	43·3	42·5
70·7	1·35530	38·5	37·8	75·6	1·38677	40·9	40·2	80·5	1·41921	43·3	42·5
70·8	1·35593	38·5	37·8	75·7	1·38743	41·0	40·2	80·6	1·41989	43·4	42·6
70·9	1·35656	38·6	37·9	75·8	1·38808	41·0	40·3	80·7	1·42056	43·45	42·6
71·0	1·35720	38·6	37·9	75·9	1·38873	41·1	40·3	80·8	1·42123	43·5	42·7
71·1	1·35783	38·7	37·9	76·0	1·38939	41·1	40·4	80·9	1·42190	43·55	42·7
71·2	1·35847	38·7	38·0	76·1	1·39004	41·2	40·4	81·0	1·42258	43·6	42·8
71·3	1·35910	38·8	38·0	76·2	1·39070	41·2	40·5	81·1	1·42325	43·65	42·8
71·4	1·35974	38·8	38·1	76·3	1·39135	41·3	40·5	81·2	1·42393	43·7	42·9
71·5	1·36037	38·9	38·1	76·4	1·39201	41·3	40·6	81·3	1·42460	43·7	42·9
71·6	1·36101	38·9	38·2	76·5	1·39266	41·4	40·6	81·4	1·42528	43·8	43·0
71·7	1·36164	39·0	38·2	76·6	1·39332	41·4	40·7	81·5	1·42595	43·8	43·0
71·8	1·36228	39·0	38·3	76·7	1·39397	41·5	40 7	81·6	1·42663	43·9	43·1
71·9	1·36292	39·1	38·3	76·8	1·39463	41·5	40·8	81·7	1·42731	43·9	43·1
72·0	1·36355	39·1	38·4	76·9	1·39529	41·6	40·8	81·8	1·42798	44·0	43·2
72·1	1·36419	39·2	38·4	77·0	1·39595	41·6	40·8	81·9	1·42866	44·0	43·2
72·2	1·36483	39·2	38·5	77·1	1·39660	41·7	40·9	82·0	1·42934	44·1	43·2
72·3	1·36543	39·3	38·5	77·2	1·39726	41·7	40·9	82·1	1·43002	44·1	43·3
72·4	1·36611	39·3	38·6	77·3	1·39792	41·8	41·0	82·2	1·43070	44·2	43·3
72·5	1·36675	39·4	38·6	77·4	1·39858	41·8	41·0	82·3	1·43137	44·2	43·4
72·6	1·36739	39·4	38·7	77·5	1·39924	41·9	41·1	82·4	1·43205	44·3	43·4
72·7	1·36803	39·5	38·7	77·6	1·39990	41·9	41·1	82·5	1·43273	44·3	43·5
72·8	1·36867	39·5	38·8	77·7	1·40056	42·0	41·2	82·6	1·43341	44·4	43·5
72·9	1·36931	39·6	38·8	77·8	1·40122	42·0	41·2	82·7	1·43409	44·4	43·6
73·0	1·36995	39·6	38·9	77·9	1·40188	42·1	41·3	82 8	1·43478	44·5	43·6
73·1	1·37059	39·7	38·9	78·0	1·40254	42·1	41·3	82·9	1·43546	44·5	43·7
73·2	1·37124	39·7	39·0	78·1	1·40231	42·2	41·4	83·0	1·43614	44·6	43·7
73·3	1·37188	39·8	39 0	78·2	1·40387	42·2	41·4	83·1	1·43682	44·6	43·8
73·4	1·37252	39·8	39·1	78·3	1·40453	42·3	41·5	83·2	1·43750	44·7	43·8
73·5	1·37317	39·9	39·1	78·4	1·40520	42·3	41·5	83·3	1·43819	44·7	43·9
73·6	1·37381	39·9	39·2	78·5	1·40586	42·4	41·6	83·4	1·43887	44·8	43·9
73·7	1·37446	40·0	39·2	78·6	1·40652	42·4	41·6	83 5	1·43955	44·8	44·0
73·8	1·37510	40·0	39·3	78·7	1·40719	42·5	41·7	83·6	1·44024	44·9	44·0
73·9	1·37575	40·1	39·3	78·8	1·40785	42·5	41·7	83·7	1·44092	44·9	44·1
74·0	1·37639	40·1	39·4	78·9	1·40852	42·6	41·8	83·8	1·44161	45·0	44·1
74·1	1·37704	40·2	39·4	79·0	1·40918	42·6	41·8	83·9	1·44229	45·0	44·2
74·2	1·37768	40·2	39·5	79·1	1·40985	42·7	41·9	84·0	1·44298	45·1	44·2
74·3	1·37833	40·3	39·5	79·2	1·41052	42·7	41·9	84·1	1·44367	45·1	44·2
74·4	1·37898	40·3	39·6	79·3	1·41118	42·8	42·0	84·2	1·44435	45·15	44·3
74·5	1·37962	40·4	39·6	79·4	1·41185	42·8	42·0	84·3	1·44504	45·2	44·3
74·6	1·38027	40·4	39·7	79·5	1·41252	42·9	42·1	84·4	1·44573	45·25	44·4
74·7	1·38092	40·5	39·7	79·6	1·41318	42·9	42·1	84·5	1·44641	45·3	44·4
74·8	1·38157	40·5	39·8	79·7	1·41385	43·0	42·1	84·6	1·44710	45·35	44·5
74·9	1·38222	40·6	39·8	79·8	1·41452	43·0	42·2	84·7	1·44779	45·4	44·5
75·0	1·38287	40·6	39·9	79·9	1·41519	43·1	42·2	84·8	1·44848	45·4	44·6
75·1	1·38352	40·7	39·9	80·0	1·41586	43·1	42·3	84·9	1·44917	45·5	44·6
75·2	1·38417	40·7	40·0	80·1	1·41653	43·2	42·3	85·0	1·44986	45·5	44·7
75·3	1·38482	40·8	40·0	80·2	1·41720	43·2	42·4	85·1	1·45055	45·6	44·7

Tabelle VI. (Fortsetzung.)

Gewichtsprocente Zucker oder Grade Brix	Specifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte	Gewichtsprocente Zucker oder Grade Brix	Specifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte	Gewichtsprocente Zucker oder Grade Brix	Specifisches Gewicht	Grade Baumé neue	Grade Baumé alte
85·2	1·45124	45·6	44·8	88·5	1·47426	47·2	46·3	91·8	1·49771	48·8	47·8
85·3	1·45193	45·7	44·8	88 6	1·47496	47·3	46·4	91·9	1·49842	48·9	47·9
85·4	1·45262	45·7	44·9	88·7	1·47567	47·3	46·4	92·0	1·49915	48·9	47·9
85·5	1·45331	45·8	44·9	88·8	1·47637	47·4	46·5	92·1	1·49987	49·0	48·0
85·6	1·45401	45·8	45·0	88·9	1·47708	47·4	46·5	92·2	1·50058	49·0	48·0
85·7	1·45470	45·9	45·0	89·0	1·47778	47·45	46·5	92·3	1·50130	49·05	48·1
85·8	1·45539	45·9	45·0	89·1	1·47849	47·5	46·6	92·4	1·50202	49·1	48·1
85·9	1·45609	46·0	45·1	89·2	1·47920	47·55	46·6	92·5	1·50274	49·15	48·2
86·0	1·45678	46·0	45·1	89·3	1·47991	47·6	46·7	92·6	1·50346	49·2	48·2
86·1	1·45748	46·1	45·2	89·4	1·48061	47·6	46·7	92·7	1·50419	49·2	48·3
86·2	1·45817	46·1	45·2	89·5	1·48132	47·7	46·8	92·8	1·50491	49·3	48·3
86·3	1·45887	46·2	45·3	89·6	1·48203	47·7	46·8	92·9	1·50563	49·3	48·3
86·4	1·45956	46·2	45·3	89·7	1·48274	47·8	46·9	93·0	1·50635	49·4	48·4
86·5	1·46026	46·3	45·4	89·8	1.48345	47·8	46·9	93·1	1·50707	49·4	48·4
86·6	1·46095	46·3	45·4	89 9	1·48416	47·9	47·0	93·2	1·50779	49·5	48·5
86·7	1·46165	46·35	45·5	90·0	1·48486	47·9	47·0	93·3	1·50852	49·5	48·5
86·8	1·46235	46·4	45·5	90·1	1·48558	48·0	47·1	93·4	1·50924	49·6	48·6
86·9	1·46304	46·45	45·6	90·2	1·48629	48·0	47·1	93 5	1·50996	49·6	48·6
87·0	1·46374	46·5	45·6	90·3	1·48700	48·1	47·2	93·6	1·51069	49·6	48·7
87·1	1·46444	46·55	45·7	90·4	1·48771	48·1	47·2	93·7	1·51141	49·7	48·7
87·2	1·46514	46·6	45·7	90·5	1·48842	48·2	47·2	93·8	1·51214	49·7	48·8
87·3	1·46584	46·65	45·8	90·6	1·48913	48·2	47·3	93·9	1·51286	49·8	48·8
87·4	1·46654	46·7	45·8	90·7	1·48985	48·3	47·3	94·0	1·51359	49·8	48·8
87·5	1·46724	46·7	45·8	90·8	1·49056	48·35	47·4	94·1	1·51431	49 85	48·9
87·6	1·46794	46·8	45·9	90·9	1·49127	48·4	47·4	94·2	1·51504	49·9	48·9
87·7	1·46864	46·8	45·9	91·0	1·49199	48·45	47·5	94·3	1·51577	49·9	49·0
87·8	1·46934	46·9	46·0	91·1	1·49270	48·5	47·5	94·4	1·51649	50·0	49·0
87·9	1·47004	46·9	46·0	91·2	1·49342	48·5	47·6	94·5	1·51722	50·0	49·1
88·0	1·47074	47·0	46·1	91·3	1·49413	48·6	47·6	94·6	1·51795	50·1	49·1
88·1	1·47145	47·0	46·1	91·4	1·49485	48·6	47·7	94·7	1·51868	50·1	49·2
88·2	1·47215	47·1	46·2	91·5	1·49556	48·7	47·7	94·8	1·51941	50·2	49·2
88·3	1·47285	47·1	46·2	91·6	1·49628	48·7	47·8	94·9	1·52014	50·2	49·3
88·4	1·47356	47·2	46·3	91·7	1·49700	48·8	47·8	95·0	1·52087	50·3	49·3

2. **Maassmethode.** 100 ccm Saft werden in einem Kölbchen, in dessen Hals sich eine Marke für 100 ccm und eine solche für 110 ccm befindet, genau bis zur zweiten Marke mit Bleiessig versetzt, worauf man durchschüttelt und filtrirt[1]). Die bei der Polarisation des Filtrates im 200 mm-Rohre gefundene Zahl muss um $^1/_{10}$ vergrössert und mit 0,26048 multiplicirt werden. Man erhält so Volumprocente Zucker, deren Betrag, durch das specifische Gewicht dividirt, die Gewichtsprocente Zucker ergiebt.

[1]) Bei Rübensäften lässt man die durchgemischte Flüssigkeit 10—15 Minuten stehen, ehe man filtrirt.

Tabelle

Tafel von

für das Soleil-Scheibler'sche Polarisations-Instrument für beobachtete Dichtigkeiten

Mit $^1/_{10}$ Bleiessig-Zusatz*).

Proc. Brix von 0·5 bis 12·0		Grade am Polarimeter	Procente Brix und entsprechendes spec. Gewicht									
Zehntel Grade	Proc. Zucker		0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0	3·5	4·0	4·5	5·0
			1·0019	1·0039	1·0058	1·0078	1·0098	1·0117	1·0137	1·0157	1·0177	1·0197
0·1°	0·03	1°	0·29	0·29	0·29	0·28	0·28	0·28	0·28	0·28	0·28	0·28
0·2	0·06	2		0·57	0·57	0·57	0·57	0·56	0·56	0·56	0·56	0·56
0·3	0·08	3		0·85	0·85	0·85	0·85	0·85	0·85	0·84	0·84	0·84
0·4	0·11	4			1·14	1·13	1·13	1·13	1·13	1·13	1·12	1·12
0·5	0·14	5			1·42	1·42	1·41	1·41	1·41	1·41	1·40	1·40
0·6	0·17	6				1·70	1·70	1·69	1·69	1·69	1·68	1·68
0·7	0·19	7				1·98	1·98	1·98	1·97	1·97	1·96	1·96
0·8	0·22	8					2·26	2·26	2·26	2·25	2·25	2·24
0·9	0·25	9						2·54	2·54	2·53	2·53	2·52
		10						2·82	2·82	2·81	2·81	2·80
		11							3·10	3·09	3·09	3·08
		12							3·38	3·38	3·37	3·36
		13								3·66	3·65	3·64
		14								3·94	3·93	3·92
		15									4·21	4·20
		16									4·49	4·48
		17										4·77
		18										
		19										
		20										
		21										
		22										
		23										
		24										
		25										
		26										
		27										
		28										
		29										
		30										
		31										
		32										
		33										
		34										
		35										
		36										
		37										
		38										
		39										

Proc. Brix von 6·0 bis 12·0	
Zehntel Grade	Proc. Zucker
0·1°	0·03
0·2	0·06
0·3	0·08
0·4	0·11
0·5	0·14
0·6	0·17
0·7	0·19
0·8	0·22
0·9	0·25

*) Vereinszeitschrift 1880, S. 899 und 900.

VII.

M. Schmitz,

und mit Berücksichtigung des veränderlichen spec. Drehungsvermögens des Zuckers.

Mit $^1/_{10}$ Bleiessig-Zusatz.

Procente Brix und entsprechendes spec. Gewicht										Grade am Polarimeter	Proc. Brix von 12·5 bis 20·0	
5·5	6·0	6·5	7·0	7·5	8·0	8·5	9·0	9·5	10·0		Zehntel Grade	Proc. Zucker
1·0217	1·0237	1·0258	1·0278	1·0298	1·0319	1·0339	1·0360	1·0381	1·0401			
0·28	0 28	0·28	0·28	0·28	0·28	0·28	0·28	0·28	0·28	1°	0·1°	0·03
0·56	0·56	0·56	0·56	0·55	0·55	0·55	0·55	0·55	0·55	2	0·2	0·05
0·84	0·84	0·84	0·83	0·83	0·83	0·83	0·83	0·83	0·82	3	0·3	0·08
1·12	1·12	1·11	1·11	1·11	1·11	1·11	1·10	1·10	1·10	4	0·4	0·11
1·40	1·40	1·39	1·39	1·39	1·38	1·38	1·38	1·38	1·37	5	0·5	0·13
1·68	1·67	1·67	1·67	1·66	1·66	1·66	1·66	1·65	1·65	6	0·6	0·16
1·96	1·95	1·95	1·95	1·94	1·94	1·93	1·93	1·93	1·92	7	0·7	0·19
2·24	2·23	2·23	2·22	2·22	2·22	2·21	2·21	2·20	2·20	8	0·8	0·21
2·52	2·51	2 51	2·50	2·50	2·49	2·49	2·48	2·48	2·47	9	0·9	0·24
2·80	2·79	2·79	2·78	2·78	2·77	2·76	2·76	2·75	2·75	10		
3·08	3·07	3·06	3·06	3·05	3·05	3·04	3·03	3·03	3·02	11		
3·36	3·35	3·34	3·34	3·33	3·32	3·32	3·31	3·30	3·30	12		
3·64	3·63	3·62	3·61	3·61	3·60	3·59	3·59	3·58	3·57	13		
3·92	3·91	3·90	3·89	3·88	3·88	3·87	3·86	3·85	3·85	14		
4·19	4·19	4·18	4·17	4·16	4·15	4·15	4·14	4·13	4·12	15		
4·47	4·47	4·46	4·45	4·44	4·43	4·42	4·41	4·40	4·40	16		
4·76	4·75	4·74	4·73	4·72	4·71	4·70	4·69	4·68	4·67	17		
5·03	5·02	5·01	5·00	4·99	4·99	4·97	4·97	4·96	4·95	18		
5·32	5·31	5·29	5·28	5·27	5·26	5·25	5·24	5·23	5·22	19		
	5·58	5·57	5·56	5·55	5·54	5·53	5·52	5·51	5 50	20		
	5·86	5·85	5·84	5·83	5·82	5·81	5·79	5·78	5·77	21	0·1°	0·03
		6·13	6·12	6·11	6·09	6·08	6·07	6·06	6·05	22	0·2	0·05
		6·41	6·40	6·38	6·37	6·36	6·35	6·33	6·32	23	0 3	0·08
			6·67	6·66	6·65	6·64	6·62	6·61	6·60	24	0·4	0·11
				6·94	6·93	6·91	6·90	6·89	6·87	25	0·5	0·13
				7·22	7·20	7·19	7·17	7·16	7·15	26	0·6	0·16
					7·48	7·46	7·45	7·44	7·42	27	0·7	0·18
					7·76	7·74	7·73	7·71	7·70	28	0·8	0·21
						8·02	8·00	7·99	7·97	29	0·9	0·23
							8·28	8·26	8·25	30		
							8·55	8·54	8·52	31		
							8·83	8·81	8·80	32		
								9·09	9·07	33		
									9·35	34		
									9·62	35		
										36		
										37		
										38		
										39		

Tabelle VII.

Mit $^1/_{10}$ Bleiessig-Zusatz.

Proc. Brix von 0·5 bis 12·0		Grade am Polari-meter	Procente Brix und entsprechendes spec. Gewicht									
Zehntel Grade	Proc. Zucker		10·5	11·0	11·5	12·0	12·5	13·0	13·5	14·0	14·5	15·0
			1·0422	1·0443	1·0464	1·0485	1·0506	1·0528	1·0549	1·0570	1·0592	1·0613
0·1°	0·03	1°	0·28	0·27	0·27	0·27	0·27	0·27	0·27	0·27	0·27	0·27
0·2	0·06	2	0·55	0·55	0·55	0·55	0·54	0·54	0·54	0·54	0·54	0·54
0·3	0·08	3	0·82	0·82	0·82	0·82	0·82	0·81	0·81	0·81	0·81	0·81
0 4	0·11	4	1·10	1·10	1·09	1·09	1·09	1·09	1·08	1·08	1·08	1·08
0·5	0·14	5	1·37	1·37	1·36	1·36	1·36	1·36	1·35	1·35	1·35	1·35
0 6	0·17	6	1·64	1·64	1·64	1·64	1·63	1·63	1·62	1·62	1·62	1·62
0·7	0·19	7	1·92	1·91	1·91	1·91	1·90	1·90	1·89	1·89	1·89	1·88
0·8	0·22	8	2·19	2·19	2·18	2·18	2·18	2·17	2·17	2·16	2·16	2·15
0·9	0·25	9	2·47	2·46	2·46	2·45	2·45	2·44	2·44	2·43	2·43	2·42
		10	2·74	2·74	2·73	2·73	2·72	2·71	2·71	2·70	2·70	2·69
		11	3·02	3·01	3·00	3·00	2·99	2·99	2·98	2·97	2·97	2·96
		12	3·29	3·28	3·28	3·27	3·26	3·26	3·25	3·24	3·24	3·23
		13	3·56	3·56	3·55	3·54	3·54	3·53	3·52	3·51	3·51	3·50
		14	3·84	3·83	3·82	3·82	3·81	3·80	3·79	3·78	3·78	3·77
		15	4·11	4·11	4·10	4·09	4 08	4·07	4·06	4·06	4·05	4·04
Proc. Brix von 6·0 bis 12·0		16	4·39	4·38	4·37	4·36	4·35	4·34	4·33	4·33	4·32	4·31
		17	4·66	4·65	4·64	4·63	4·62	4·62	4·61	4·60	4·59	4·58
		18	4·93	4·93	4·91	4·91	4·90	4·89	4·88	4·87	4·86	4·85
Zehntel Grade	Proc. Zucker	19	5·21	5·20	5·19	5·18	5·17	5·16	5·15	5·14	5·13	5·12
		20	5·49	5·47	5·46	5·45	5·44	5·43	5·42	5·41	5·40	5·39
0·1°	0·03	21	5·76	5·75	5·74	5·73	5·71	5·70	5·69	5·68	5·67	5·66
0·2	0·06	22	6·03	6·02	6·01	6·00	5·99	5·97	5·96	5·95	5·94	5·93
0·3	0 08	23	6·31	6·30	6·28	6·27	6·26	6·24	6·23	6·22	6·21	6·20
0·4	0·11	24	6·58	6·57	6·56	6·54	6·53	6·52	6·50	6·49	6·48	6·46
0·5	0·14	25	6·86	6·84	6·83	6·82	6·80	6·79	6·78	6·76	6·75	6·73
0·6	0·17	26	7·13	7·12	7·10	7·09	7·07	7·06	7·05	7·03	7·02	7·00
0·7	0·19	27	7·41	7·39	7·38	7·36	7·35	7·33	7·32	7·30	7·29	7·27
0·8	0·22	28	7·68	7·66	7·65	7·63	7·62	7·60	7·59	7·57	7·56	7·54
0·9	0·25	29	7·96	7 94	7·92	7·91	7·89	7·87	7·86	7·84	7·83	7·81
		30	8·23	8·21	8·20	8·18	8·16	8·15	8·13	8·11	8·10	8·08
		31	8·50	8·49	8·47	8·45	8·44	8·42	8·40	8·39	8·37	8·35
		32	8·78	8·76	8·74	8·73	8·71	8·69	8·67	8·66	8·64	8·62
		33	9·05	9·03	9·02	9·00	8·98	8·96	8·94	8·93	8·91	8·89
		34	9·33	9·31	9·29	9·27	9·25	9·23	9·22	9·20	9·18	9·16
		35	9·60	9·58	9·56	9·54	9·53	9·51	9·49	9·47	9·45	9·43
		36	9·88	9·86	9·84	9·82	9·80	9·78	9·76	9·74	9·72	9·70
		37	10·15	10·13	10·11	10·09	10·07	10·05	10·03	10·01	9·99	9·97
		38		10·40	10·38	10·36	10·34	10·32	10·30	10·28	10·26	10·24
		39		10·68	10·66	10·64	10·61	10·59	10·57	10·55	10·53	10·51

Fortsetzung.)

Mit $^1/_{10}$ Bleiessig-Zusatz.

Procente Brix und entsprechendes spec. Gewicht										Grade am Polarimeter	Proc. Brix von 12·5 bis 20·0	
15·5	16·0	16·5	17·0	17·5	18·0	18·5	19·0	19·5	20·0		Zehntel Grade	Proc. Zucker
1·0635	1·0657	1·0678	1·0700	1·0722	1·0744	1·0766	1·0788	1·0811	1·0833			
0·27	0·27	0·27	0·27	0·27	0·27	0·27	0·27	0·27	0·26	1°	0·1°	0·03
0·54	0·54	0·54	0·53	0·53	0·53	0·53	0·53	0·53	0·53	2	0·2	0·05
0·81	0·80	0·80	0·80	0·80	0·80	0·80	0·79	0·79	0·79	3	0·3	0·08
1·08	1·07	1·07	1·07	1·07	1·06	1·06	1·06	1·06	1·06	4	0·4	0·11
1·34	1·34	1·34	1·34	1·33	1·33	1·33	1 32	1·32	1·32	5	0·5	0·13
1·61	1·61	1·61	1·60	1·60	1·60	1·59	1·59	1·59	1·58	6	0·6	0·16
1·88	1·88	1·87	1·87	1·86	1·86	1·86	1·85	1·85	1·85	7	0·7	0·19
2·15	2·15	2·14	2·14	2·13	2·13	2·12	2·12	2·12	2·11	8	0·8	0·21
2·42	2·41	2·41	2·40	2·40	2·39	2·39	2·38	2·38	2·37	9	0·9	0·24
2·69	2·68	2·68	2·67	2·67	2·66	2·65	2·65	2·64	2·64	10		
2·95	2·95	2·94	2·94	2·93	2·92	2·92	2 91	2·91	2·90	11		
3·22	3·22	3·21	3 20	3·20	3·19	3·18	3·18	3·17	3·17	12		
3·49	3·49	3·48	3·47	3·46	3·46	3·45	3·44	3·44	3·43	13		
3·76	3·75	3·75	3·74	3·73	3·72	3·72	3·71	3·70	3·69	14		
4·03	4·02	4·02	4·01	4·00	3·99	3·98	3·97	3·97	3·96	15		
4·30	4·29	4·28	4·27	4·26	4·26	4·25	4·24	4·23	4·22	16		
4·57	4·56	4·55	4·54	4·53	4·52	4·51	4·50	4·49	4·48	17	Proc. Brix von 12·5 bis 20·0	
4·84	4·83	4·82	4·81	4·80	4·79	4·78	4·77	4·76	4·75	18		
5·11	5·10	5·09	5·08	5·06	5·05	5·04	5·03	5·02	5·01	19	Zehntel Grade	Proc. Zucker
5·38	5·36	5·35	5·34	5·33	5·32	5·31	5·30	5·29	5·28	20		
5·65	5·63	5·62	5·61	5·60	5·59	5·58	5·56	5·55	5·54	21	0·1°	0·03
5·91	5·90	5·89	5·88	5·87	5·85	5·84	5·83	5·82	5·80	22	0·2	0·05
6·18	6·17	6·16	6·14	6·13	6·12	6·11	6·09	6·08	6·07	23	0·3	0·08
6·45	6·44	6·43	6·41	6·40	6·39	6·37	6·36	6·35	6·33	24	0·4	0·11
6·72	6·71	6·69	6·68	6·67	6·65	6·64	6·63	6·61	6·60	25	0·5	0·13
6·99	6·97	6·96	6·95	6·93	6·92	6·90	6·89	6·88	6·86	26	0·6	0·16
7·26	7·24	7·23	7·21	7·20	7·18	7·17	7·15	7·14	7·13	27	0·7	0·18
7·53	7·51	7·50	7·48	7·47	7·45	7·44	7·42	7·40	7·39	28	0·8	0·21
7·80	7·78	7·77	7·75	7·73	7·72	7·70	7·68	7·67	7·65	29	0·9	0·23
8·06	8·05	8·03	8·02	8·00	7·98	7·97	7·95	7·93	7·92	30		
8·33	8·32	8·30	8·28	8·27	8·25	8·23	8·21	8·20	8·18	31		
8·60	8·58	8·57	8·55	8·53	8·51	8·50	8·48	8·46	8·45	32		
8·87	8·85	8·84	8·82	8·80	8·78	8·76	8·75	8·73	8·71	33		
9·14	9·12	9·10	9·09	9·07	9·05	9·03	9·01	8·99	8·97	34		
9·41	9·39	9·37	9·35	9·34	9·31	9·30	9·28	9·26	9·24	35		
9·68	9·66	9·64	9·62	9·60	9·58	9·56	9·54	9·52	9·50	36		
9·95	9·93	9·91	9·89	9·87	9·85	9·83	9·81	9·79	9·77	37		
10·22	10·20	10·18	10·15	10·13	10·11	10·09	10·07	10·05	10·03	38		
10·49	10·46	10·44	10·42	10·40	10·38	10·36	10·34	10·32	10·29	39		

Tabelle VII.

Mit $^1/_{10}$ Vol. Bleiessig-Zusatz.

Proc. Brix von 11·5 bis 22·5		Grade am Polarimeter	Procente Brix und entsprechendes spec. Gewicht												
Zehntel Grade	Proc. Zucker		11·5	12·0	12·5	13·0	13·5	14·0	14·5	15·0	15·5	16·0	16·5	17·0	17·5
			1·0464	1·0485	1·0506	1·0528	1·0549	1·0570	1·0592	1·0613	1·0635	1·0657	1·0678	1·0700	1·0722
		40°	10·93	10·91	10·89	10·86	10·84	10·82	10·80	10·78	10·76	10·73	10·71	10·69	10·67
0·1°	0·03	41		11·18	11·16	11·14	11·12	11·09	11·07	11·05	11·03	11·00	10·98	10·96	10·94
0·2	0·05	42		11·46	11·43	11·41	11·39	11·36	11·34	11·32	11·29	11·27	11·25	11·23	11·20
0·3	0·08	43			11·71	11·68	11·66	11·64	11·61	11·59	11·56	11·54	11·52	11·49	11·47
0·4	0·11	44			11·98	11·95	11·93	11·91	11·88	11·86	11·83	11·81	11·79	11·76	11·74
0·5	0·13	45			12·25	12·23	12·20	12·18	12·15	12·13	12·10	12·08	12·05	12·03	12·01
0·6	0·16	46				12·50	12·47	12·45	12·42	12·40	12·37	12·35	12·32	12·30	12·27
0·7	0·19	47					12·74	12·72	12·69	12·67	12·64	12·61	12·59	12·56	12·54
0·8	0·21	48					13·02	12·99	12·97	12·94	12·91	12·88	12·86	12·83	12·81
0·9	0·24	49						13·26	13·23	13·21	13·18	13·15	13·13	13·10	13·07
		50							13·50	13·48	13·45	13·42	13·40	13·37	13·34
		51							13·78	13·75	13·72	13·69	13·66	13·64	13·61
		52								14·02	13·99	13·96	13·93	13·90	13·88
		53								14·29	14·26	14·23	14·20	14·17	14·14
		54									14·53	14·50	14·47	14·44	14·41
		55									14·80	14·77	14·74	14·71	14·68
		56										15·03	15·00	14·97	14·94
		57										15·30	15·27	15·24	15·21
		58										15·57	15·54	15·51	15·48
		59											15·81	15·78	15·75
		60												16·05	16·01
0·1°	0·03	61												16·31	16·28
0·2	0·05	62													16·55
0·3	0·08	63													16·82
0·4	0·11	64													
0·5	0·13	65													
0·6	0·16	66													
0·7	0·18	67													
0·8	0·21	68													
0·9	0·24	69													
		70													
		71													
		72													
		73													
		74													
		75													
		76													
		77													
		78													
		79													
		80													

Proc. Brix von 17·0 bis 23·0	
Zehntel Grade	Proc. Zucker

(Fortsetzung.)

Mit $^1/_{10}$ Vol. Bleiessig-Zusatz.

Procente Brix und entsprechendes spec. Gewicht													Grade am Polarimeter	Proc. Brix von 23·0 bis 24·0	
18·0	18·5	19·0	19·5	20·0	20·5	21·0	21·5	22·0	22·5	23·0	23·5	24·0		Zehntel Grade	Proc. Zucker
1·0744	1·0766	1·0788	1·0811	1·0833	1·0855	1·0878	1·0900	1·0923	1·0946	1·0969	1·0992	1·1015			
10·64	10·62	10·60	10·58	10·56	10·54	10·52	10·49	10·47	10·45	10·43	10·41	10·38	40°		
10·91	10·89	10·87	10·85	10·82	10·80	10·78	10·76	10·74	10·71	10·69	10·67	10·65	41	0·1°	0·03
11·18	11·16	11·13	11·11	11·09	11·07	11·04	11·02	11·00	10·97	10·95	10·93	10·90	42	0·2	0·05
11·45	11·42	11·40	11·38	11·35	11·33	11·31	11·28	11·26	11·24	11·21	11·19	11·17	43	0·3	0·08
11·71	11·69	11·66	11·64	11·62	11·59	11·57	11·55	11·52	11·50	11·47	11·45	11·42	44	0·4	0·10
11·98	11·96	11·93	11·91	11·88	11·86	11·83	11·81	11·78	11·76	11·73	11·71	11·69	45	0·5	0·13
12·25	12·22	12·20	12·17	12·15	12·12	12·09	12·07	12·05	12·02	12·00	11·97	11·94	46	0·6	0·16
12·51	12·49	12·46	12·44	12·41	12·39	12·36	12·33	12·31	12·28	12·26	12·23	12·21	47	0·7	0·18
12·78	12·75	12·73	12·70	12·67	12·65	12·62	12·60	12·57	12·54	12·52	12·49	12·47	48	0·8	0·21
13·05	13·02	12·99	12·97	12·94	12·91	12·88	12·86	12·83	12·81	12·78	12·75	12·73	49	0·9	0·23
13·31	13·29	13·26	13·23	13·20	13·18	13·15	13·12	13·09	13·07	13·04	13·01	12·99	50		
13·58	13·55	13·52	13·50	13·47	13·44	13·41	13·39	13·36	13·33	13·30	13·27	13·25	51		
13·85	13·82	13·79	13·76	13·73	13·70	13·68	13·65	13·62	13·59	13·56	13·53	13·51	52		
14·11	14·08	14·05	14·03	14·00	13·97	13·94	13·91	13·88	13·85	13·82	13·79	13·77	53		
14·38	14·35	14·32	14·29	14·26	14·23	14·20	14·17	14·14	14·11	14·08	14·06	14·02	54		
14·65	14·62	14·59	14·56	14·53	14·50	14·47	14·44	14·41	14·38	14·35	14·32	14·29	55		
14·91	14·88	14·85	14·82	14·79	14·76	14·73	14·70	14·67	14·64	14·61	14·58	14·55	56	Proc. Brix von 23·5 bis 24·0	
15·18	15·15	15·12	15·09	15·06	15·02	14·99	14·96	14·93	14·90	14·87	14·84	14·81	57		
15·45	15·42	15·38	15·35	15·32	15·29	15·26	15·23	15·19	15·16	15·13	15·10	15·07	58	Zehntel Grade	Proc. Zucker
15·71	15·68	15·65	15·62	15·58	15·55	15·52	15·49	15·46	15·42	15·39	15·36	15·33	59		
15·98	15·95	15·92	15·88	15·85	15·82	15·78	15·75	15·72	15·69	15·65	15·62	15·59	60		
16·25	16·21	16·18	16·15	16·11	16·08	16·05	16·01	15·98	15·95	15·91	15·88	15·85	61	0·1°	0·03
16·52	16·48	16·45	16·41	16·38	16·35	16·31	16·28	16·24	16·21	16·18	16·14	16·11	62	0·2	0·05
16·78	16·75	16·71	16·68	16·64	16·61	16·57	16·54	16·51	16·47	16·44	16·40	16·37	63	0·3	0·08
17·05	17·01	16·98	16·94	16·91	16·87	16·84	16·80	16·77	16·73	16·70	16·66	16·63	64	0·4	0·10
17·32	17·28	17·24	17·21	17·17	17·14	17·10	17·07	17·03	17·00	16·96	16·92	16·89	65	0·5	0·13
	17·55	17·51	17·47	17·44	17·40	17·37	17·33	17·29	17·26	17·22	17·19	17·15	66	0·6	0·16
	17·81	17·78	17·74	17·70	17·67	17·63	17·59	17·56	17·52	17·48	17·45	17·41	67	0·7	0·18
		18·04	18·00	17·97	17·93	17·89	17·86	17·82	17·78	17·74	17·71	17·67	68	0·8	0·21
		18·31	18·27	18·23	18·19	18·16	18·12	18·08	18·04	18·00	17·97	17·93	69	0·9	0·23
			18·53	18·50	18·46	18·42	18·38	18·35	18·31	18·27	18·23	18·19	70		
				18·76	18·72	18·68	18·65	18·61	18·57	18·53	18·49	18·45	71		
				19·03	18·99	18·95	18·91	18·87	18·83	18·79	18·75	18·71	72		
					19·25	19·21	19·17	19·13	19·09	19·05	19·01	18·97	73		
					19·52	19·48	19·44	19·40	19·35	19·31	19·27	19·23	74		
					19·78	19·74	19·70	19·66	19·62	19·57	19·53	19·49	75		
						20·00	19·96	19·92	19·88	19·84	19·80	19·75	76		
						20·27	20·22	20·18	20·14	20·10	20·06	20·01	77		
							20·49	20·45	20·40	20·36	20·32	20·27	78		
							20·75	20·71	20·66	20·62	20·58	20·54	79		
								20·97	20·93	20·88	20·84	20·80	80		

Für den Fabrikbetrieb hat Schmitz[1]) besondere Hilfstabellen berechnet, aus denen, unter gleichzeitiger Hinzuziehung der bezüglichen specifischen Gewichte, der Zuckergehalt ohne Weiteres in Gewichtsprocenten ersehen werden kann.

Tabelle VII gilt für die Maassmethode, unter Berücksichtigung der Klärung mit $^1/_{10}$ Volumen Bleiessig, und des für verschiedene Concentrationen verschiedenen optischen Drehungsvermögens des Rohrzuckers.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes lässt sich mit der Zuckerbestimmung nach der Maassmethode am einfachsten vereinigen, indem man das Kölbchen vor und nach dem Füllen mit 100 ccm Saft genau wägt.

C. Die Bestimmung des Wasser- und Nichtzuckergehaltes; Reinheitsquotient.

Die Brix'sche Spindel giebt, wie schon (S. 294) erwähnt, nur die „scheinbare" Trockensubstanz an. Zur Ermittelung der „wirklichen" Trockensubstanz ist es erforderlich, den Gehalt des Saftes an Wasser direkt zu bestimmen. Man verfährt nach S. 281, indem man in das mit Quarzsand und einem Glasstäbchen gewogene Nickelschälchen 10—20 ccm Saft bringt, nach abermaliger Wägung gut durchmischt, und bei 105 bis 110° C. bis zur Gewichtskonstanz trocknet.

Die Differenz zwischen Trockensubstanz und Zucker, oder zwischen 100 und der Summe von Zucker + Wasser ergiebt die Menge des Gesammtnichtzuckers.

Unter „Reinheitsquotienten" versteht man den procentischen Zuckergehalt der Trockensubstanz, und die Kenntniss dieser, von der jeweiligen Verdünnung unabhängigen Zahl, ist für die Beurtheilung des Fabrikationswerthes zuckerhaltiger Lösungen sehr wichtig. Dividirt man die bei der Analyse einer solchen Lösung gefundenen Zuckerprocente (nach Multiplikation mit 100) durch den scheinbaren Trockensubstanzgehalt, so erhält man den scheinbaren Reinheitsquotienten; den wirklichen Reinheitsquotienten berechnet man durch Division mittelst des durch die Wasserbestimmung festgestellten wirklichen Trockensubstanzgehaltes.

Was speciell den Reinheitsquotienten der Rübensäfte anbelangt, so liefert die bisher gebräuchliche Bestimmung der Reinheit des abgepressten Saftes völlig unzuverlässige Zahlen, da hierbei das nämliche Material, je nach der Intensität und Zeitdauer des Pressens, und je nach der Art der Herstellung (namentlich Zerkleinerung) des Pressgutes, ausserordentlich verschiedene Resultate ergibt; nur weil es

[1]) Vereinszeitschrift 1880, S. 899.

an einer besseren Methode fehlte, behielt man die erwähnte gewohnheitsgemäss bei. Neuerdings hat jedoch Krause[1]) in Troppau ein verbessertes, nach dem Urtheile Stift's[2]) und Feldges'[3]) vielversprechendes, und sichtlich rationelles Verfahren angegeben, das wie folgt ausgeführt wird: Man bringt das vierfache Normalgewicht (104,2 g) feinen, am besten auf der Perner'schen Reibe hergestellten Rübenbreies in einen Kolben mit Marke bei 402,8 ccm, spült mit heissem Wasser nach, füllt den Kolben zu etwa $^4/_5$ des Volumens mit Wasser an, setzt ihn unter öfterem Schwenken fünf Minuten in ein 90° heisses Wasserbad, schlägt den (erst dichten, dann sich rasch lockernden) Schaum sorgfältig und vollständig mit Aether nieder, füllt mit heissem Wasser etwas über die Marke auf, digerirt im Wasserbade (bei feinem Brei fünf Minuten), kühlt ab, stellt mit kaltem Wasser bis zur Marke ein, und filtrirt durch einen unten geschlossenen Trichter aus feinem Centrifugensieb. Das klare Filtrat bringt man in einen 200—300 ccm fassenden Cylinder, und spindelt es mit Krause's Spindel[4]): diese ist eine Spindel mit Thermometer und Temperaturkorrektion, und enthält in ihrem flachen Stengel zwei Skalen; die eine giebt, wie üblich, die Brixgrade der verdünnten Lösung an, die andere (empirisch graduirte) aber reducirte Brixgrade, die der löslichen (scheinbaren) Trockensubstanz des ursprünglichen Rübenbreies (auf das Normalgewicht bezogen) entsprechen. Man liest also direkt die Brixgrade des ursprünglichen Rübensaftes ab, und wenn man dann 100 ccm des Saftes wie gewöhnlich polarisirt, kann man die (scheinbare) Reinheit der Rübe in wirklich zutreffender Weise berechnen; in dieser Hinsicht ist also die Krause'sche Methode der alten Presssaft-Methode weitaus überlegen, doch bleibt zu bemerken, dass sie versagt, sobald Rüben vorliegen, zu deren Analyse die heisse wässerige Digestion unzureichend erscheint (s. oben).

Der Gebrauch von Koëfficiententabellen zur Umrechnung von scheinbaren auf wahre Reinheiten mit Hilfe von Durchschnittswerthen ist vorerst noch nicht zu empfehlen, umsomehr als die betreffenden Werthe je nach den örtlichen Umständen veränderlich zu sein scheinen, also z. B. für die Produkte jeder Fabrik erst erfahrungsmässig neu zu berechnen, und zeitweise auf ihre bleibende Richtigkeit zu kontrolliren sind. Da die täglich und oft in sehr grosser Anzahl vorzunehmenden Berechnungen des Reinheitsquotienten viel Zeit erfordern, hat man verschiedene Tabellen aufgestellt, die für gegebene Trockensubstanzen und Zuckergehalte die

[1]) Oest.-Ung. Zeitschrift, 1899, Bd. 28, S. 486.
[2]) ebd. Bd. 28, S. 793.
[3]) Vereinszeitschrift 1900, S. 209.
[4]) Zu beziehen von H. Kappeller, Wien V, Franzensgasse 13.

Reinheiten unmittelbar abzulesen gestatten. Als sehr nützlich und für alle Fälle, in denen Multiplikationen und Divisionen in Frage kommen, gleich gut anwendbar, hat sich in der Praxis das „Zahlenbuch" von Schmidt bewiesen (Aschersleben 1896, bei Haller); es sollte in keinem Laboratorium fehlen[1]).

Durch Multiplikation des gefundenen Zuckergehaltes mit dem scheinbaren resp. wirklichen Reinheitsquotienten, und Division des Produktes durch 100, erhält man die sog. „Stammer'sche Werthzahl"[2]), auf die manche Praktiker behufs Beurtheilung der Fabrikprodukte auch jetzt noch zurückgreifen.

D. Die Bestimmung des Aschengehaltes.

Die direkte Bestimmung des Aschengehaltes zuckerhaltiger Flüssigkeiten ist sehr zeitraubend und umständlich; man muss erst eindampfen, dann verkohlen, die voluminöse Kohle wiederholt mit Wasser auswaschen, sie verbrennen, und die restliche unlösliche Asche zusammen mit dem Glührückstande der im Filtrate befindlichen löslichen bestimmen. Man erhält so die Gesammtasche, die zumeist im Wesentlichen aus Karbonaten besteht.

Die viel raschere und daher allgemein angewandte indirekte Methode der Aschenbestimmung ist die Scheibler'sche Sulfatmethode. Von Rübensaft, Dünnsaft, u. dgl., wägt man hierbei in einem flachen Platinschälchen eine etwa 2—3 g Trockensubstanz enthaltende Menge ab, bringt zur Trockene, durchfeuchtet vollständig mit reiner koncentrirter Schwefelsäure, erhitzt unter Umrühren mit einem Platindrahte schnell über einem Brenner bis zum Eintritte der Verkohlung, und verascht hierauf in der Platinmuffel oder im thönernen Muffeloffen bei schwacher Rothglut (etwa 700° C.), so dass jedenfalls kein Schmelzen der Asche eintritt[3]). Von dem erhaltenen Aschengewichte werden 10 % abgezogen. um so (nach Scheibler's ursprünglichen Ermittelungen an Rohzuckern) dem grösseren Molekulargewichte der schwefelsauren Salze gegenüber dem der anfänglich vorhandenen kohlensauren Rechnung zu tragen: obwohl diese Zahl (10 %) selbst bei Rohzuckern keinen Anspruch auf allgemeine Richtigkeit erheben kann, ist sie trotzdem für sämmtliche zuckerhaltige Produkte und Rohstoffe in ausnahmslosen Gebrauch gekommen und bisher auch in diesem verblieben.

Dass man die, durch Verbrennung organischer Säuren entstandene Kohlensäure, in der „kohlensauren Asche" als „Asche" mitrechnet, statt

[1]) s. Lippmann, Deutsche Zuckerindustrie 1898, S. 1263.

[2]) Stammer, Lehrbuch d. Zuckerfabrikation, II. Auflage, S. 143.

[3]) Schrefeld, Vereinszeitschrift 1897, S. 560; Herzog, ebd. 1899, S. 534.

sie abzuziehen und den organischen Stoffen zuzuaddiren, ist gleichfalls ein sinnloser, jedoch allgemein üblicher Missbrauch.

Eine in neuerer Zeit von Alberti und Hempel[1]) vorgeschlagene Veraschungsmethode unter Zusatz von Quarzsand, die alle Beachtung sowohl für wissenschaftliche Zwecke, als auch für technische Untersuchungen verdient, da sie die wirklich vorhandenen anorganischen Bestandtheile zu ermitteln gestattet, hat sich noch nicht in die Praxis einführen können, da der Handel das gewohnte ältere Verfahren vorzieht.

Bringt man den Aschengehalt vom Gesammtnichtzucker in Abzug, so ergiebt die Differenz den organischen Nichtzucker; einen Unterschied zwischen dem gesammten Aschen- und dem eigentlichen Salzgehalte macht die Praxis und der Handel nicht.

E. Die Bestimmung des Invertzuckergehaltes.

Man bedient sich hierbei der Claassen'schen Titrirmethode[2]), die auf denselben Principien beruht wie die unter I. C. d) (S. 290) angegebene.

Es werden 100 ccm des Saftes mit 10 ccm Bleiessig versetzt, durchgeschüttelt und filtrirt, und sodann 55 ccm des Filtrates in einem 250 ccm-Kolben mit einer Lösung von kohlensaurem Natron vorsichtig entbleit. Hierauf wird zur Marke aufgefüllt, gemischt und filtrirt; 50 ccm dieses Filtrates (= 10 ccm des ursprünglichen Saftes) kocht man mit 10 ccm der Fehling'schen Lösung in bekannter Weise, und titrirt mit der 0,2procentigen Invertzuckerlösung zu Ende. Die Titerstellung der Fehling'schen Lösung geschieht hier in der Weise, dass 10 ccm derselben, mit 50 ccm einer 1 g reinen Zucker enthaltenden Lösung (entsprechend dem ungefähren Zuckergehalte von 10 ccm Rohsaft) versetzt, gekocht, und dann mit der 0,2procentigen Invertzuckerlösung titrirt werden. Die Differenz der bei dieser Titerstellung und der bei der Untersuchung verbrauchten ccm Invertzuckerlösung, mit 0,002 multiplicirt, ergiebt den Invertzuckergehalt der 10 ccm Saft, und das Zehnfache dieses Betrages den Procentgehalt.

Die titrimetrische Bestimmung des Invertzuckers in Rübensäften und Dünnsäften kann annähernd[3]) auch in der Weise erfolgen, dass man in eine Reihe von Reagensgläsern je 5 ccm Fehling'scher Lösung bringt, dazu der Reihe nach 1, 2, 3 etc. ccm des zu prüfenden Saftes fügt, auf-

[1]) Vereinszeitschrift 1891, S. 743.
[2]) Deutsche Zuckerindustrie 1893, S. 338.
[3]) Correspondenzblatt 1892, No. 4.

kocht und einige Zeit im Sieden erhält, dann sogleich filtrirt, das Filtrat mit Essigsäure stark ansäuert und etwas Ferrocyankaliumlösung hinzusetzt. Jene Proben, in denen noch nicht alles Kupfer durch den Invertzucker reducirt war, ergeben dann einen braunen Niederschlag oder eine braune Färbung. Als wirklich verbrauchte Zahl ccm betrachtet man das mittlere Ergebniss zweier nächstliegender Versuche, bei deren einem eben noch Kupfer mittelst Ferrocyankalium nachweisbar war, während bei dem anderen gerade keine Braunfärbung mehr eintrat. Zur Berechnung nimmt man an, dass 5 ccm Fehling-Soxhlet'scher Lösung 0,02 (genauer 0,023) g Invertzucker entsprechen. Beim Verbrauche von a ccm Saft hat man

$$a : 0{,}02 = 100 : x;$$

$$\text{folglich } x \text{ (Procentgehalt an Invertzucker)} = \frac{100 \times 0{,}02}{a}.$$

F. Die Bestimmung der Alkalität.

Man bedient sich zur Alkalitätsbestimmung einer $^1/_{28}$ N.-Säure, von der 1 ccm = 0,01 g Ca O entspricht. Bei Anwendung von 10 ccm Saft giebt dann die Zahl der verbrauchten ccm Säure sofort die gesuchte Alkalität, der herrschenden Gewohnheit gemäss ausgedrückt in zehntel Volumprocenten Aetzkalk. Als Indikator benutzt man vielfach noch empfindliche Lackmustinktur, am besten aber jedenfalls reines Phenolphtaleïn[1]); bei vergleichenden Untersuchungen darf man mit dem Indikator nicht wechseln, da die verschiedenen Indikatoren bekanntlich keineswegs übereinstimmende Resultate ergeben, und überdies die Färbung der Säfte die Beobachtung oft noch sehr erschwert.

In Gegenwart von Karbonaten bedient man sich auch des Methyloranges als Indikator, doch ist dieser Stoff, wie auch viele andere Indikatoren, in der Zuckerindustrie noch wenig erprobt. Zur Bestimmung der freien Alkalien in den Rüben- und Zuckerfabriksäften empfiehlt Cortrait[2]) auch Jodstärke als Indikator, die scharf und genau von Schwarzblau zur Farblosigkeit umschlägt, und durch Ammoniak und Karbonate nicht beeinflusst wird.

Pellet[3]) räth auf Grund eingehender Versuche, als Indikator ausschliesslich mit „empfindlicher" Lackmustinktur imprägnirtes, geleimtes Papier anzuwenden. Die Bereitung der Lackmustinktur sowie die Herstellung des Lackmuspapieres sind a. a. O. ausführlich angegeben; das „empfindliche" Lackmuspapier muss mit einem Tropfen Normalnatron-

[1]) Vgl. Herzfeld, Vereinszeitschrift 1893, S. 631.
[2]) Vereinszeitschrift 1897, S. 31.
[3]) Sucrerie Belge 1898, Bd. 26, S. 91.

lauge, der mit hundert Tropfen Wasser verdünnt ist, noch deutlich reagiren.

Den Kalkgehalt der Dünnsäfte soll man nach einer schon längst bekannten, neuerdings wieder von Pellet vorgeschlagenen und von Wolf[1]) modificirten Methode durch Titration mit einer alkoholischen Seifenlösung bestimmen, von der 1 ccm äquivalent 0,0005 g Ca O ist; zur Anwendung kommen 20 ccm Saft, die mit destillirtem Wasser auf ca. 150 ccm verdünnt, und unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak mit der Seifenlösung bis zur Bildung eines 1 cm hohen, binnen 10 Minuten nicht verschwindenden Schaumes titrirt werden. Das Verfahren ist unzuverlässig und giebt bestenfalls vergleichbare Resultate.

Richtige Ergebnisse erhält man am raschesten durch Fällung des Kalkes mittelst oxalsauren Ammoniaks und Titration mit Kaliumpermanganat, welches bekannte Verfahren für technische Zwecke stets ausreichend, und dabei schnell genug ausführbar ist; seine nähere Beschreibung an dieser Stelle dürfte unnöthig sein. — Bemerkt sei aber, dass beim längeren Stehen der kalkhaltigen, mit Essigsäure und oxalsauren Ammonium versetzten Lösung in der Wärme, organische Verbindungen mit ausfallen können; dieser Punkt ist zu beachten, da solche Verbindungen nachher durch das Permanganat mit oxydirt werden.

G. Die Bestimmung der Farbe.

Hierzu bedient man sich des Stammer'schen Farbenmaasses. Da indessen derartige Bestimmungen kaum noch gefordert werden, so genüge bezüglich der Einrichtung und Benutzung dieses Farbenmaasses die Hindeutung auf die jedem Apparate beiliegende Gebrauchsanweisung.

2. Absüsswässer etc.

Die Untersuchung der Absüsswässer beschränkt sich im Allgemeinen auf die Feststellung des Zuckergehaltes. Lässt dessen zu geringe Menge keine direkte Bestimmung mehr zu, so werden gewöhnlich 500 ccm des zu untersuchenden Wassers, unter Zusatz einiger Tropfen Natriumkarbonatlösung oder Kalkmilch, auf dem Wasserbade zu etwa 50 ccm eingedampft, in ein 100 ccm-Kölbchen gespült, mit etwas Bleiessig geklärt, und nach Auffüllen zur Marke, Durchschütteln, und Filtriren, polarisirt. Das Ergebniss der Polarisation wird mit 0,26048 multiplicirt, und giebt dann, durch 5 dividirt, Volumprocente Zucker an.

Wird die genaue Ermittelung des Wasser- und Salzgehaltes gefordert, so dampft man für jede Bestimmung 100 ccm Flüssigkeit auf

[1]) Vereinszeitschrift 1892, S. 691.

dem Wasserbade zu einem geringen Volumen ein, und verfährt dann weiter nach II. C. (S. 310) resp. II. D. (S. 312).

Zur Ueberwachung der Absüssarbeit in der Fabrik, z. B. bei Filterpressen oder Filtern, dienen Absüssspindeln von besonderer Einrichtung, die, weil das Absüssen stets bei etwa 60—80° vorgenommen wird, auch selbst bei einer bestimmten höheren Temperatur justirt sind, also die Abkühlung der Flüssigkeit auf die Normaltemperatur entbehrlich machen. Die Theilung reicht von 0—5° Brix, und die Grade sind genügend gross, um die sichere Ablesung von Zehntelgraden zu ermöglichen. Beliebt ist auch die Anwendung solcher Absüssspindeln, die, bei der Normaltemperatur von 17,5° justirt, eine Skala von —5° Brix bis +5° Brix aufweisen; eine derartige Spindel taucht in reinem Wasser von 17,5° bis zum Nullpunkte ein, in reinem Wasser von 70° C. bis —5°, in 5procentiger Zuckerlösung von 17,5° bis +5° und in einer ebensolchen Lösung von 70° C. bis zum Nullpunkte.

Die Langen'sche Absüssspindel lässt die Beendigung des Absüssens bei jeder Temperatur der Flüssigkeit ersehen. Sie enthält ein von 30—70° reichendes Thermometer, und ihre Skala ist derartig eingetheilt, dass an jenen Punkten, bis zu denen die Spindel in reinem Wasser von 30—70° C. von Grad zu Grad C. einsinkt, dieselben Zahlen, wie auf der Temperaturskala verzeichnet sind. Bei Anwendung von reinem Wasser lauten demnach die beiden Ablesungen stets gleich, bei Absüsswässern wird hingegen der Unterschied um so grösser sein, je höher ihr Gehalt an gelösten Stoffen ist; bei Beginn des Absüssens pflegt man demnach eine erhebliche Differenz zu beobachten, die sich aber mit zunehmender Absüsszeit allmählich verringert, bis endlich, nach völligem Absüssen, beide Ablesungen wieder gleich ausfallen, und damit die gänzliche Abwesenheit gelöster Stoffe zu erkennen geben.

Die Fallwässer, Kondensations- und Brüdenwässer werden in der Regel nur qualitativ auf Anwesenheit von Zucker mittelst der α-Naphtolreaktion (s. S. 273) geprüft.

3. Ausgelaugte Schnitzel.

Die Probenahme, Breiherstellung und Zuckerbestimmung erfolgt, falls sie genau und wirklich zuverlässig geschehen soll, nach den unter I. gemachten Angaben; die Entnahme der Proben sowohl als deren genügende Zerkleinerung bietet nicht zu vernachlässigende Schwierigkeiten, namentlich giebt es noch keine Zerkleinerungsapparate, die die Herstellung eines für die Analyse mittelst der kalten wässerigen Digestion geeigneten Breies gestatten[1]). Für die tägliche Betriebskontrole begnügt

[1]) Pellet, Sucrerie indigène, Bd. 53, S. 499.

man sich meistens mit der von Stammer[1]) angegebenen einfachen Methode: eine beliebige Menge des geschliffenen Breies wird mit wenig Bleiessig versetzt, worauf man gut mischt, filtrirt, und das Filtrat im 400 mm-Rohre polarisirt. Durch Multiplikation der Polarisationsgrade mit 0,13 erhält man die Zuckerprocente des Schnitzelsaftes; das geringe Volumen des hinzugesetzten Bleiessigs kann vernachlässigt werden. Will man bei der laufenden Betriebskontrole die Herstellung geschliffenen Breies umgehen, so kann man auch die Polarisation des aus den zerkleinerten Schnitzeln ausgepressten Saftes ausführen, da bei den in Betracht kommenden geringen Zuckermengen kleine Differenzen im Mark- bezw. Saftgehalte nicht in Betracht kommen. Man setzt dem Safte tropfenweise so viel Bleiessig zu, bis der Niederschlag flockig wird, und filtrirt. Die ermittelte Polarisationszahl, durch 4 dividirt, giebt den Zuckergehalt an; sie besitzt besten Falles Vergleichswerth.

4. Pressschlamm, Scheideschlamm.

Der Zucker kann theils in freiem Zustande, theils an Kalk gebunden vorhanden sein. Die gut gemischte Durchschnittsprobe wird nach Scheibler's[2]) Verfahren untersucht, indem man in einem Theile (5—10 g) die Feuchtigkeit bestimmt (vgl. S. 280), in einem anderen Theile den Zuckerkalk durch trockene Kohlensäure zerlegt. Hierzu werden 50 g des Schlammes in einem Kolben von ca. 1 l Inhalt mit einer bestimmten Menge Wasser (ca. 250 ccm) gut durchgeschüttelt, worauf man bis zur Zerlegung des Zuckerkalkes unter fortwährendem Umschütteln trockene Kohlensäure einleitet. Man filtrirt alsdann durch ein trockenes Faltenfilter, und bestimmt den Zuckergehalt in 100 ccm des Filtrates nach der Maassmethode II. B. 2. S. 303.

Bei der Berechnung muss man zu der Menge des Verdünnungswassers noch die durch die Wasserbestimmung ermittelte Menge hinzuaddiren. Enthält der Schlamm z. B. 40 % Wasser und sind zum Anmaischen der 50 g 250 g Wasser verwendet worden, so hat man im Ganzen 270 g Wasser; die Polarisation ergab 3,0°; man berechnet dann wie folgt:

$$3{,}0 + 0{,}3 = 3{,}3^{0} \text{ Polarisation;}$$

100 ccm enthalten $3{,}3 \times 0{,}2608 = 0{,}86064$ g Zucker, also 270 ccm: $\frac{270 \times 0{,}86064}{100} = 2{,}32$ g Zucker; demnach enthält der Schlamm 4,64 % Zucker.

Einfacher verfährt man nach der von Stammer beschriebenen und

[1]) Vereinszeitschrift 1884, S. 70.
[2]) Vereinszeitschrift 1869, S. 828.

von Sidersky[1]) modificirten Methode, indem man 25 g des Schlammes mit Wasser und etwas Essigsäure[2]) (zur Zersetzung des Zuckerkalkes) zu einem feinen Brei verreibt, in ein 100 ccm-Kölbchen bringt, mit etwas Bleiessig klärt, zur Marke auffüllt, und das Filtrat polarisirt. Die Ablesung ergiebt den Zuckergehalt in Gewichtsprocenten, da bei der Bemessung der abzuwägenden Substanzmenge auf das Volumen des Niederschlages bereits Rücksicht genommen ist.

III. Dicksäfte, Syrupe.

A. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Die Ermittelung des specifischen Gewichtes geschieht bei Dicksäften und Syrupen mit Hilfe des Pyknometers oder Saccharometers, wie unter II. A. (S. 294 ff.) angegeben ist. Ueber die Beziehungen zwischen specifischem Gewichte, Graden Brix und Beaumé vgl. Tabelle VI.

B. Bestimmung des Zuckergehaltes.

Die Untersuchung von Produkten, die nur Rohrzucker, oder neben Rohrzucker auch noch Invertzucker enthalten, auf chemischem Wege nach den Kupfermethoden, wurde bereits unter I. C. (S. 281 ff.) ausführlich erörtert; auf die dort besprochenen Arbeitsmethoden und Tabellen sei verwiesen.

Wenn es sich nur um die Ermittelung der Polarisation handelt, verfährt man genau nach II. B. 1. (S. 296).

Die gefundenen Drehungsgrade entprechen aber (wie schon S. 281 erwähnt wurde) bei der Analyse solcher Zwischenprodukte nicht immer dem wahren Rohrzuckergehalte, vielmehr hat man vielfach auf die Anwesenheit anderer optisch aktiver Körper Rücksicht zu nehmen, und zwar handelt es sich in der Praxis der Rübenzuckerfabrikation meistens entweder um die Gegenwart von Invertzucker, die den wahren Rohrzuckergehalt zu niedrig, oder um jene von Raffinose, die ihn zu hoch erscheinen lässt. Zur Kontrolle der durch direkte Polarisation erhaltenen Werthe benutzt man in solchen Fällen die von Clerget[3]) angegebene, von Herzfeld[4]) modificirte optische

[1]) Bull. Ass. Chim. 1884, Bd. 2, 5, 314. Vgl. Chem.-Ztg. Rep. 1884, No. 92.

[2]) Die Essigsäure setzt man tropfenweise und unter Umschütteln zu der mit einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung versetzten Untersuchungsflüssigkeit, bis Entfärbung eintritt.

[3]) Ann. de Chim. et Phys. (3) 26, 201.

[4]) Vereinszeitschrift 1890, S. 165.

Inversionsmethode. Die mittelst dieser gefundenen Werthe für den ursprünglichen Rohrzuckergehalt Z sind völlig genau, falls der Invertzucker noch unverändert (nicht etwa durch Ueberhitzung u. s. f. theilweise zersetzt) ist, bezw. falls wirklich Raffinose vorliegt (und nicht etwa ein Gemisch anderer, sich optisch ähnlich verhaltender Stoffe, s. weiter unten). Bei peinlicher Einhaltung der folgenden Arbeitsvorschrift[1]) erhält man stets gleichmässige und sichere Resultate, während schon die geringste Abweichung erhebliche Fehler bewirken kann.

Das halbe Normalgewicht (13,024 g) der zuckerhaltigen Substanz wird in 75 ccm Wasser gelöst, und in einem 100 ccm-Kolben mit 5 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,188 (also von 38%, 2,26 g HCl enthaltend) versetzt; hierauf wird ein genaues (geaichtes oder Normal-)Thermometer eingesenkt, der Kolben in die Mitte eines Wasserbades gesetzt, das in allen seinen Theilen konstant die Temperatur von 72—73° zeigt, durch entsprechend tiefes Eintauchen und stets gleichmässiges Umschütteln binnen 2—3 Minuten auf 69° angewärmt und hierbei noch genau 5 Min. erhalten. Dann wird sofort auf 20° abgekühlt, das Thermometer abgespült, und der Kolben bis zur Marke (100 ccm) aufgefüllt. Sind die Lösungen dunkel, so setzt man zur Entfärbung nunmehr 1—2 g mit Salzsäure völlig extrahirter und geglühter Knochenkohle (am besten sogen. Entfärbungskohle von Flemming in Kalk a./Rh.) zu, schüttelt kräftig um, und filtrirt; bei anfänglich ungenügender Entfärbung giesst man die ersten Antheile mehrere Male auf das Filter zurück. Das Filtrat bringt man in ein 200 mm-Rohr mit Kühlmantel, senkt in dessen Tubus ein in $^1/_{10}{}^0$ getheiltes, auf seine Genauigkeit geprüftes Normalthermometer ein, und leitet durch den Mantel Wasser von 20°, oder einer nicht weit von 20° abliegenden Temperatur. Sobald das Thermometer konstante Temperatur anzeigt, wird es entfernt, worauf man sofort polarisirt. Zur Berechnung dienen nachstehende Formeln[2]):

Rohrzucker nach der verbesserten Clerget'schen Formel:

$$\text{Z (Rohrzucker)} = \frac{100\,\text{S}}{132{,}66},$$

falls die Inversionspolarisation bei genau 20° C. ausgeführt ist, oder

$$\text{Z} = \frac{100\,\text{S}}{142{,}66 - \frac{\text{t}}{2}},$$

[1]) Vereinszeitschrift 1890, S. 452.

[2]) Bezüglich der Ableitung der Formeln s. Herzfeld, Vereinszeitschr. 1890, S. 165.

falls die Inversionspolarisation bei von 20° C. abweichender Temperatur[1]) ermittelt wurde. Es bedeutet hierbei S die Summe der bei der direkten und der Inversionspolarisation gefundenen Drehungen, beide auf das ganze Normalgewicht umgerechnet, und t die Beobachtungstemperatur während der Inversionspolarisation.

Rohrzucker nach der Raffinoseformel[2]) (nur in Gegenwart wirklicher Raffinose anwendbar, siehe weiter unten):

$$Z\ (\text{Rohrzucker}) = \frac{0{,}5124\,P - I_{20}}{0{,}839}.$$

Es bedeutet hier P die direkte Polarisation und I_{20} die auf das ganze Normalgewicht umgerechnete Inversionspolarisation bei 20°; wurde die Inversionspolarisation bei einer von 20° abweichenden Temperatur vorgenommen, so korrigirt man zunächst den beobachteten Werth nach der Hammerschmidt'schen Formel[3])

$$I_{20} = I_t + 0{,}0038\,.\,S\,.\,(20 - t)$$

und setzt diesen in die erstangeführte Formel ein.

Tabelle VIII enthält alle für die eben besprochene optische Inversionsmethode erforderlichen Zahlenangaben.

Tabelle VIII.

Tabellen zur Berechnung der Inversionspolarisation.

A. Temperaturkorrektion nach Hammerschmidt.

$J_{20} = J_t + 0{,}0038\,S.\,(20 - t)$.

S =	134	132	130	128	126	124	122	120	118	116	114	112	110	105	100	95	90
20 — t = 1	0·51	0·50	0·49	0.49	0·48	0.47	0·46	0·46	0·45	0·44	0·43	0·43	0·42	0·40	0·38	0·36	0·34
2	1·02	1.00	0·99	0·97	0·96	0·94	0·93	0·91	0·90	0·88	0·87	0·85	0·84	0·80	0·76	0·72	0·68
3	1·53	1·50	1.48	1·46	1·44	1·41	1·39	1·37	1·35	1·32	1·30	1·28	1·25	1·20	1·14	1·08	1·03
4	2·04	2·01	1·98	1·95	1·92	1·88	1·85	1·82	1·79	1·76	1·73	1·70	1·67	1·60	1·52	1·44	1·37
5	2·55	2·51	2.47	2·43	2 39	2·36	2·32	2·28	2·24	2·20	2·17	2·13	2·09	2·00	1·90	1·81	1·71
6	3·06	3·01	2·96	2·92	2·87	2·83	2·78	2·74	2·69	2·64	2·60	2·55	2·51	2·39	2 28	2·17	2·05
7	3·56	3·51	3·46	3·40	3·35	3·30	3·25	3·19	3·14	3·09	3·03	2·98	2·93	2·79	2·66	2·53	2·39
8	4·07	4·01	3 95	3·89	3·83	3·77	3·71	3.65	3·59	3·53	3·47	3·40	3·34	3·19	3·04	2·89	2·74
9	4·58	4·51	4·45	4·38	4·31	4·24	4·17	4·10	4·04	3·97	3·90	3·83	3·76	3·59	3·42	3·25	3·08

[1]) Eine Rohrzuckerlösung von 100° Rechtsdrehung zeigt nach der völligen Ueberführung in Invertzucker eine Linksdrehung von 42,66° bei 0° C.; diese Linksdrehung nimmt für jeden Grad Celsius bei steigender Temperatur um 0,5° ab.

[2]) Vgl. Creydt, Vereinszeitschrift 1887, S. 153; Herzfeld und Dammüller, ebendas. 1888, S. 742; Herzfeld, ebendas. 1890, S. 194.

[3]) Vereinszeitschrift 1890, S. 200.

S =	85	80	75	70	65	60	55	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
20−t=1	0·32	0·30	0·29	0·27	0·25	0·23	0·21	0·19	0·17	0·15	0·13	0·11	0·10	0·08	0·06	0·04	0·02
2	0·65	0·61	0·57	0·53	0·49	0·46	0·42	0·38	0·34	0·30	0·27	0·23	0·19	0·15	0·11	0·08	0·04
3	0·97	0·91	0·86	0·80	0·74	0·68	0·63	0·57	0·51	0·46	0·40	0·34	0·29	0·23	0·17	0·11	0·06
4	1·29	1·22	1·14	1·06	0·99	0·91	0·84	0·76	0·68	0·61	0·53	0·46	0·38	0·30	0·23	0·15	0·08
5	1·62	1·52	1·43	1·33	1·24	1·14	1·05	0·95	0·86	0·76	0·67	0·57	0·48	0·38	0·29	0·19	0·10
6	1·94	1·82	1·71	1·60	1·48	1·37	1·25	1·14	1·03	0·91	0·80	0·68	0·57	0·46	0·34	0·23	0·11
7	2·26	2·13	2·00	1·86	1·73	1·60	1·46	1·33	1·20	1·06	0·93	0·80	0·67	0·53	0·40	0·27	0·13
8	2·58	2·43	2·28	2·13	1·98	1·82	1·67	1·52	1·37	1·22	1·06	0·91	0·76	0·61	0·46	0·30	0·15
9	2·91	2·74	2·57	2·39	2·22	2·05	1·88	1·71	1·54	1·37	1·20	1·03	0·86	0·68	0·51	0·34	0·17

B. Zucker nach Clerget.

$$Z = \frac{100 \cdot S}{132{\cdot}66} = 0{,}75380 \cdot S$$

0·75380

1	0·7538	6	4·5228	10	7·5380
2	1·5076	7	5·2766	11	8·2918
3	2·2614	8	6·0304	12	9·0456
4	3·0152	9	6·7842	13	9·7994
5	3·7690				

C. Zucker und Raffinose nach den Formeln:

$$Z = \frac{0{\cdot}5188 \cdot P - J_{20}}{0{\cdot}845}$$

$= 0{\cdot}61396 \cdot P - 1{\cdot}18343 \cdot J_{20}$

0·61396		1·18343	
1	0·6140	1	1·1834
2	1·2279	2	2·3669
3	1·8419	3	3·5503
4	2·4558	4	4·7337
5	3·0698	5	5·9172
6	3·6838	6	7·1006
7	4·2977	7	8·2840
8	4·9117	8	9·4674
9	5·5256	9	10·6509
10	6·1396	10	11·8343

$$R = \frac{P - Z}{1{\cdot}85}$$

$= 0{\cdot}5405 \cdot (P - Z)$

0·5405			
1	0·541	1	1·081
2	1·081	2	2·162
3	1·622	3	3·243
4	2·162	4	3·784
5	2·703	5	4·324
6	3·243	6	4·865
7	3·784	7	5·405
8	4·324	8	5·946
9	4·865	9	6·486
10	5·405	10	7·027

$$Z = \frac{0{\cdot}5124 \cdot P - J_{20}}{0{\cdot}839}$$

$= 0{\cdot}61073 \cdot P - 1{\cdot}19190 \cdot J_{20}$

0·61073		1·19190	
1	0·6107	1	1·1919
2	1·2215	2	2·3838
3	1·8322	3	3·5757
4	2·4429	4	4·7676
5	3·0537	5	5·9595
6	3·6644	6	7·1514
7	4·2751	7	8·3433
8	4·8858	8	9·5352
9	5·4966	9	10·7271
10	6·1073	10	11·9190

Zur Kontrolle der optischen Methode ist es in manchen Fällen[1]) nützlich, den Gesammtzuckergehalt der invertirten Lösung mittelst Fehling'scher Lösung zu bestimmen; man füllt hierzu 50 ccm der Polarisationsflüssigkeit zu 1 l auf, neutralisirt davon 25 ccm (= 0,1628 g Substanz) mit 25 ccm einer Sodalösung, die 1,7 g wasserfreie Soda im Liter enthält, und verfährt dann weiter, wie S. 290 angegeben wurde.

[1]) Siehe Lippmann, „Chemie der Zuckerarten" (1895, S. 969); Baumann, Vereinszeitschrift 1898, S. 780.

C. Bestimmung des Wasser- und Nichtzuckergehaltes.

3 g des Saftes werden nach S. 281 bis zum konstanten Gewichte getrocknet. Ueber die Berechnung des Reinheitsquotienten vgl. auch II. C. (S. 310).

D. Bestimmung des Aschengehaltes.

Diese wird mit 2—3 g des Saftes nach II. D. (S. 312) ausgeführt.

E. Bestimmung des Invertzuckers.

Bei geringeren Mengen verfährt man nach I. C. a.) (S. 283), bei grösseren nach I. C. b.) (S. 286), bezw. I. C. c.) (S. 288).

F. Bestimmung der Raffinose (auch neben Invertzucker).

Da die Raffinose nachweislich aus der Rübe stammt, so ist ihre Anwesenheit in allen Produkten der Zuckerfabrikation möglich. Grössere Mengen von Raffinose werden sich aber, wegen der grossen Löslichkeit dieser Zuckerart, zumeist nur in Endprodukten und Melassen, hauptsächlich aber in den Produkten der Melassenentzuckerung finden. Für die Analyse derartiger Produkte ist die Raffinoseformel zunächst ausgearbeitet worden, daher ist auch ihre Anwendung zunächst auf solche Substanzen beschränkt, die, ihrer ganzen Herkunft nach, sicherlich oder wenigstens sehr wahrscheinlich Raffinose enthalten. Untersucht man Substanzen anderen Ursprunges nach dieser Formel, so kann man leicht grosse Irrthümer begehen, weil manche Nichtzuckerstoffe, insbesondere gewisse Ueberhitzungs- und Zersetzungsprodukte der Zuckerarten, sich optisch der Raffinose analog verhalten, also Raffinose procentweise vortäuschen können, wo gar keine solche vorhanden ist. Auch wo derartige Stoffe die Raffinose nur begleiten, wird selbstverständlich die Raffinoseformel schon unsicher, ja unter Umständen unanwendbar.

Die optische Raffinosebestimmung erfolgt nach dem Herzfeld'schen Verfahren, und neben dem Werthe für Rohrzucker, Z, ergiebt sich (s. S. 319) der Werth für wasserfreie Raffinose $R = \frac{P - Z}{1{,}852}$. Ausser der optischen Inversionsmethode nach Clerget-Herzfeld sind noch zur quantitativen Bestimmung der Raffinose neben Rohrzucker die Extraktionsmethode von Scheibler[1]) (mittelst zuckergesättigten Methylalkohols) und die Schleimsäuremethode von Creydt[2]) vorgeschlagen worden. Beide haben

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 18, 1409.

[2]) Vereinszeitschrift 1887, S. 153; vgl. Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1895, S. 969.

jedoch keinen Eingang in die Praxis gefunden, denn die erstere ist nicht genügend ausgearbeitet, während die letztere zu viel Zeit erfordert (3 Tage), und zudem zwar bei Gemischen von reinem Rohrzucker und reiner Raffinose bis auf einige $^1/_{10}$-Procente stimmende Zahlen ergiebt, bei Zuckern, Syrupen oder Melassen des Fabrikbetriebes aber oft zu grossen Differenzen (selbst von einigen ganzen Procenten) führt. Die Gegenwart anderer, bei der Oxydation gleichfalls Schleimsäure liefernder Stoffe z. B., lässt den Betrag an Schleimsäure viel zu hoch erscheinen; umgekehrt scheidet sich aus sehr unreinen, namentlich an organischen Substanzen reichen Lösungen, die Schleimsäure oft überhaupt nicht ab.

Handelt es sich darum, festzustellen, ob z. B. eine optisch als Raffinose bestimmte Substanz wirklich solche ist, so kann die Schleimsäuremethode sehr werthvolle Dienste als Kontrollverfahren leisten; auf die Einzelnheiten derartiger, oft sehr schwieriger Bestimmungen einzugehen, fehlt es jedoch hier an Raum.

Nach der Raffinoseformel können, ihrer Herleitung gemäss, nur solche Produkte untersucht werden, die ausschliesslich Raffinose und Rohrzucker, jedoch keinen Invertzucker, oder höchstens sehr geringe, und deshalb bei den Berechnungen zu vernachlässigende Mengen desselben enthalten. Für den Fall der Anwesenheit grösserer Mengen Invertzucker hat Wortmann[1]) eine Methode ausgearbeitet, die aus der direkten Polarisation, der Inversionspolarisation, und dem nach Meissl-Hiller (vgl. I. C. b), S. 286) unmittelbar bestimmten Invertzuckergehalte, die Mengen der genannten drei Bestandtheile zu ermitteln gestattet. Nach Baumann[2]) wird jedoch bei grösserem Invertzuckergehalte die direkte Polarisation ein zu unsicherer Faktor für die Berechnung, und es ist deshalb folgende Methode vorzuziehen: Man bestimmt in der invertirten Flüssigkeit (s. S. 288ff.) nach Herzfeld's Methode (mit 0,1628 g Substanz) den Gesammtzucker mittelst Fehling'scher Lösung; das hierbei reducirte Kupfer rührt her: 1. von dem aus der Saccharose durch die Inversion entstandenen, und dem ursprünglich bereits vorhandenen Invertzucker, 2. von den ebenfalls reducirend wirkenden Inversionsprodukten der Raffinose. Neben dieser Ermittelung wird (den oben gegebenen Vorschriften entsprechend) die Inversionspolarisation ausgeführt. Die Berechnung geschieht dann nach folgenden Formeln:

$$\text{I.} \qquad Z = \frac{582{,}98 \times Cu - (I \times F_2)}{0{,}9491 \times F_1 + 0{,}3266 \times F_2}$$

$$\text{II.} \qquad R = 1{,}054 \times I + 0{,}344 \times Z.$$

[1]) Vereinszeitschrift 1889, S. 767.
[2]) Vereinszeitschrift 1898, S. 779.

In diesen bedeutet:

Z: den Gehalt an Rohrzucker + Invertzucker, letzteren als Rohrzucker gerechnet (Gesammtzucker).

R: den Gehalt an wasserfreier Raffinose.

Cu: die insgesammt ausgeschiedene Kupfermenge.

I: die Inversionspolarisation.

F_1: den Reduktionsfaktor der invertirten Saccharose.

F_2: den Reduktionsfaktor der invertirten Raffinose.

Die Reduktionsfaktoren F_1 und F_2 ermittelt man, indem man in den Tabellen zur Berechnung des Rohrzucker-[1]) bezw. Raffinosegehaltes[2]) die gefundene Zahl für Kupfer aufsucht, und sie durch die daneben stehende Zahl für Zucker bezw. Raffinose dividirt. Da jedoch die Reduktionsfaktoren nur langsam abnehmen, so braucht man diese Konstanten nicht für jeden Fall zu berechnen, es genügt vielmehr, wenn man dies von 10 zu 10 mg Cu thut. Für die hauptsächlich in Betracht kommenden Kupfermengen von 0,150—0,200 g benutzt man die von Baumann angegebenen vereinfachten Formeln:

Cu =	Z =	
0,150	248,1 × Cu — 0.605 × I	$R = 1{,}054 \times I + 0{,}344\ Z.$
0,160	248,4 × Cu — 0,604 × I	
0,170	248,7 × Cu — 0,604 × I	
0,180	249,2 × Cu — 0,604 × I	
0,190	249,7 × Cu — 0,604 × I	
0,200	250,0 × Cu — 0,604 × I	

Will man ausser dem Gesammtzucker auch die als solche vorhandene Saccharose bestimmen, so führt man noch eine direkte Invertzuckerbestimmung nach Meissl-Hiller (s. S. 286 ff.) aus, wobei man, zur Berechnung des Hiller'schen Faktors F, statt der direkten Polarisation den nach obigen Formeln ermittelten Gesammtzuckergehalt benutzt. Von dem so festgestellten Invertzuckergehalte bringt man dann zur Umrechnung auf Saccharose $^1/_{20}$ in Abzug (vgl. die Anmerkung[1]) S. 288) und findet, durch Subtraktion der so erhaltenen Zahl von der des Gesammtzuckers, den in der Substanz vorhandenen Rohrzucker.

Zur Erläuterung der obigen Formeln diene folgendes Beispiel:

Ein Syrup ergab bei der Untersuchung:

1. Inversionspolarisation: I = — 8,5;
2. Kupfer nach der Inversion, von 0,1628 g Substanz: Cu = 0,184 g;

[1]) Vereinszeitschrift 1888, S. 714; 1890, S. 786.

[2]) Vereinszeitschrift 1888, S. 741.

3. Kupfer vor der Inversion (direkte Invertzuckerbestimmung) von 2 g Substanz: $Cu_1 = 0{,}250$ g.

Behufs Benutzung der allgemeinen Formel (S. 323) für den Gesammtzucker hätte man aus den entsprechenden Tabellen die Faktoren $F_1 = \frac{184}{93{,}1}$ und $F_2 = \frac{183{,}6}{130}$ zu entnehmen und einzusetzen; man kann jedoch auch, ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen, die oben (S. 324) für Cu = 0,180 angegebene vereinfachte Formel anwenden. Danach ist:

$$Z = 249{,}2 \times 0{,}184 - 0{,}604 \times (-8{,}5) = 50{,}98,$$

$$R = 1{,}054 \times (-8{,}5) + 0{,}344 \times 50{,}98 = 8{,}58.$$

Um das Verhältniss von Saccharose (S) zu Invertzucker (I) zu ermitteln, setzen wir nach Hiller:

$$I = \frac{100 - \frac{Cu_1}{2}}{p} = 6{,}25$$

also

$$S + I : I = 50{,}98 : 6{,}25 = 100 : 12$$

$$S : I = 88 : 12$$

$$I = \frac{0{,}250 \times 52{,}6}{2} = 6{,}58.$$

Hiervon wird behufs Umrechnung auf Saccharose $^1/_{20}$ in Abzug gebracht, und somit 6,25 vom Gesammtzucker abgezogen.

$$S = 50{,}98 - 6{,}25 = 44{,}73.$$

Der untersuchte Syrup enthielt also:

44,73 % Rohrzucker,
6,58 % Invertzucker,
8,58 % Raffinose.

G. Bestimmung der Farbe.

Hierfür gilt das unter II. G. (S. 315) Gesagte.

H. Bestimmung der Alkalität.

10 ccm des Saftes werden mit destillirtem, vorher neutralisirtem Wasser verdünnt, und mit $^1/_{28}$ N.-Säure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator titrirt. Vgl. II. F. (S. 314.)

Der Kalkgehalt wird, je nach der Kalkmenge, in 5—15 g des Saftes nach den Angaben auf S. 315 ermittelt.

IV. Füllmassen.

A. Bestimmung der Trockensubstanz, bezw. des specifischen Gewichtes.

Eine genaue Ermittelung der Trockensubstanz, bezw. des ihr entsprechenden specifischen Gewichtes, ist allein durch Austrocknen möglich (s. unter E.), und dieses ist unerlässlich, wenn die Kenntniss der Trockensubstanz (bezw. der entsprechenden Brixgrade) der Berechnung der Reinheit zu Grunde gelegt werden soll, da bei Füllmassen die scheinbaren und wirklichen Reinheiten oft schon sehr erheblich, und nicht stets in gleichem Sinne differiren.

Ist nur eine annähernd genaue Ermittelung des specifischen Gewichtes einer Füllmasse erforderlich (wie oft im Fabrikbetriebe), so bedient man sich häufig einer pyknometrischen Methode, die ursprünglich von Sidersky[1]) speciell für Melasse angegeben wurde. Die Füllmasse wird hierbei auf dem Wasserbade bis zur Dünnflüssigkeit erwärmt, und in diesem Zustande in das trocken gewogene, vorher entsprechend angewärmte Maasskölbchen (ein oberhalb der Marke abgesprengtes 50 ccm-Kölbchen) gebracht; man füllt bis etwas unterhalb der Marke, kühlt auf Normaltemperatur (17,5° C.) ab, und wägt. Sodann überschichtet man langsam und sehr vorsichtig, so dass keinerlei Vermischung eintritt, mit Wasser von 17,5° C. bis zur Marke; hat man n ccm Wasser verbraucht, so ist 50—n das Volumen der angewandten Füllmasse, und da man deren Gewicht ebenfalls ermittelt hat, so lässt sich ihr specifisches Gewicht ohne Weiteres berechnen. Wie man sieht, ist die Genauigkeit des Resultates davon abhängig, dass die eingefüllte Masse völlig homogen, also vor Allem frei von Luftblasen ist; dies lässt sich aber nur ausserordentlich schwer mit Sicherheit erreichen und erkennen, so dass die Fehlergrenze dieser so beliebten Methode eine keineswegs enge ist, namentlich bei auf Korn gekochten Füllmassen.

Für bloss vergleichende Bestimmungen (z. B. zu Zwecken der täglichen Betriebskontrolle) ist es hinreichend, die Spindelung einer Lösung von 26,048 g Füllmasse, zu 100 ccm gelöst, zu ermitteln, oder jedesmal eine gewisse grössere Menge der Füllmasse (z. B. 200 g) in einem tarirten Becherglase in warmem Wasser zu lösen, nach dem Abkühlen auf Normaltemperatur mit einem gleichen Gewichte Wasser zu verdünnen, und die Grade Brix dieser Lösung zu bestimmen (s. S. 294); man multiplicirt das Resultat mit 2 und ersieht das specifische Gewicht aus Tabelle VI. Da man bei diesem Verfahren den Einfluss der Kontraktionsverhältnisse

[1]) Vereinszeitschrift 1881, S. 192.

vernachlässigt, so sind die Ergebnisse, auch wenn man stets in genau der nämlichen Weise verfährt, niemals wirklich zuverlässige; ausserdem erhält man, je nach dem Grade der Verdünnung, auch beim nämlichen Produkte sehr verschiedene Resultate, es wird sich z. B. die Reinheit fast immer desto höher ergeben, in je grösserer Verdünnung die scheinbare Trockensubstanz (bezw. die Grade Brix) ermittelt wurden.

B. Bestimmung des Zuckergehaltes.

Man löst das Normalgewicht der Füllmasse in der Tarirschale mit warmem Wasser, bringt verlustlos in den 100 ccm-Kolben, kühlt ab, klärt mit der nöthigen Menge Bleiessig, und verfährt zur Ausführung der Polarisaiton in bekannter Weise; das Nämliche gilt für die Ausführung der Inversionsmethode.

C. Bestimmung der Raffinose.

Diese erfolgt nach III. F. (S. 322).

D. Bestimmung des Invertzuckers.

Man verfährt nach den unter I. C. (S. 281ff.) gegebenen Methoden. Löst man 44 g der Füllmasse unter Zusatz von Bleiessig zu 200 ccm, versetzt 100 ccm des Filtrates (entsprechend 22 g Füllmasse) mit 10 ccm kohlensaurem Natron, und verwendet von diesem Filtrate 50 ccm, so entsprechen diese 50 ccm gerade 10 g der ursprünglichen Substanz. Zur Berechnung dient dann die Tabelle I.

E. Bestimmung des Wassergehaltes.

5—10 g der Füllmasse werden nach den Angaben auf S. 281 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Den Reinheitsquotienten berechnet man nach II. C. (S. 310).

F. Bestimmung des Aschengehaltes.

3 g der Füllmasse werden nach Scheibler's Methode verascht. Vgl. II. D. (S. 312).

G. Bestimmung der Alkalität.

Zu dieser dienen 10 g der Füllmasse in reichlich verdünnter Lösung nach II. F. (S. 314). Das zuzusetzende destillirte Wasser ist vorher zu neutralisiren.

Ueber die Bestimmung des Kalkgehaltes vgl. III. H. (S. 325).

H. Bestimmung der Farbe.

Hierfür gilt das unter II. G. (S. 315) Gesagte.

J. Bestimmung des Gehaltes an Krystallen.

Von den bis vor kurzem bekannt gewordenen Methoden[1]) hat theils infolge der schwierigen Handhabung, theils wegen der zeitraubenden Arbeitsvorschriften keine allgemeinen Eingang in die Praxis gefunden. Am angemessensten ist den Zwecken derselben entschieden die Versuchscentrifuge, da sie Syrup und Krystalle unter denselben Bedingungen zu trennen gestattet, die auch im Fabrikbetriebe vorliegen, die Krystalle in jeder gewünschten Reinheit (als Rohzucker oder weissen Krystallzucker) liefert, und eine direkte Wägung ermöglicht; leider sind solche Centrifugen in wirklich guter Ausführung (z. B. nach dem System Dr. Brumme's, zu beziehen von F. Rassmus in Magdeburg) sehr kostspielig, was ihrer Verbreitung hinderlich ist.

Unter den indirekten Methoden scheint namentlich eine, in neuester Zeit von Urban[2]) beschriebene, Einfachheit der Ausführung mit genügender Genauigkeit der Resultate zu verbinden.

Wenn man Füllmasse in bestimmtem Verhältnisse mit einer Flüssigkeit mischt, die, ohne die Zuckerkrystalle anzugreifen, allein den Syrup auflöst, so kann man aus dem Zuckergehalte des Filtrates und aus dem Gesammtzuckergehalte von Füllmasse nebst zugesetzter Flüssigkeit die in der ursprünglichen Substanz enthaltene Krystallmenge berechnen.

Eine hierzu geeignete Flüssigkeit ist eine gesättigte Auflösung von Zucker in 70 %-igem Alkohol, der man auf 1 Liter 50 ccm Essigsäure[3]) zugesetzt hat; 100 g eines solchen Alkohols lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 12 g Zucker. Man stellt die Lösung am besten dar, indem man zu gewöhnlichem Alkohol die berechnete Menge des Wassers setzt, in dem man vorher unter Erwärmen so viel Zucker gelöst hatte, dass die entstehende Alkoholmischung mit Zucker übersättigt ist. Nach dem Erkalten fügt man auf je einen Liter 50 ccm Essigsäure zu, trägt ferner auf je einen Liter etwa 50 g feingepulverten Zucker ein, lässt unter zeitweiligem Umschütteln eine halbe Stunde stehen, filtrirt sodann einen Theil der Flüssigkeit ab, und stellt in einer gläsernen Polarisationsröhre deren Drehung fest. Nun versetzt man die Lösung mit einer neuen Menge Zuckerpulver, schüttelt um, polarisirt abermals, und wiederholt dies so oft, bis die Polarisation der Lösung, die (infolge Aufhebung des Uebersättigungszustandes) stetig abnimmt, konstant geworden ist. Die so erhaltene Flüssigkeit wird filtrirt, und ist nach genauer Feststellung

[1]) Eine Zusammenstellung derselben s. Vereinszeitschrift 1894, S. 892.

[2]) Centralblatt f. d. Z.-J. d. W. 1898, S. 637.

[3]) Den Procentgehalt der Essigsäure hat Urban nicht angegeben; vermuthlich benutzte er die gewöhnliche käufliche Essigsäure der Pharmakopoe.

ihres Zuckergehaltes zum Gebrauche fertig, vorausgesetzt, dass die Temperatur beim Anstellen der Versuche nicht wesentlich (nicht mehr als etwa 2° C.) von derjenigen verschieden ist, bei der die Lösung hergestellt wurde.

Um mit Hilfe dieser Flüssigkeit den Krystallgehalt einer Füllmasse zu bestimmen, verfährt man wie folgt:

Auf einer guten Tarirwage wägt man 30—50 g der Füllmasse in ein Becherglas von etwa 200 ccm Inhalt (oder in ein Fläschchen mit weitem Halse) ein, fügt das gleiche Gewicht obiger gesättigter Zuckerlösung hinzu, und mischt unter Benutzung eines Glasstabes, mit dem man etwa vorhandene Klümpchen zerdrückt. Bei normalen Füllmassen ist diese Arbeit in kaum einer Minute beendet; jedenfalls muss man aber so lange rühren, bis alle Knötchen völlig gleichmässig zertheilt sind. Man lässt nun die Mischung eine Zeit lang stehen, während derer man das Becherglas mit einem Uhrglase bedeckt hält; die grossen Krystalle setzen sich hierbei zu Boden, während sich das Feinmehl darüber schichtet. Auch wenn die Masse gut gemischt war, dauert es stets einige Zeit, bis der gesammte Syrup von der Zusatzflüssigkeit aufgenommen worden ist; binnen einer halben Stunde, während derer man das Gefäss mehrmals umschwenkt bezw. umschüttelt, pflegt jedoch diese Auflösung in allen Fällen beendet zu sein. Man mischt nun noch einmal tüchtig durch, filtrirt in ein tarirtes 50 ccm-Kölbchen (das nicht trocken zu sein braucht) eine zur Polarisation genügende Menge (halbes Normalgewicht) ab, und stellt deren genaues Gewicht fest. Nach angemessener Verdünnung neutralisirt man die Flüssigkeit mit gesättigter Sodalösung, schwenkt um, bis die Kohlensäureentwicklung nachgelassen hat, und polarisirt nach dem Klären und Auffüllen in gewohnter Weise.

Hat man a Theile Füllmasse von der Polarisation p_1 mit b Theilen Zusatzflüssigkeit von der Polarisation p gemischt, und enthielt die Füllmasse k % Krystalle (die man als rein, d. h. als aus 100 % Saccharose bestehend annimmt), so sind in der entstandenen Lösung

$$\frac{a\,(p_1 - k)}{100} + \frac{b\,.\,p}{100}$$

Theile Zucker enthalten. Es ist mithin die Polarisation des Filtrates:

$$p_2 = 100\,\frac{\frac{a\,(p_1-k)}{100} + \frac{b\,.\,p}{100}}{\frac{a\,(100-k)}{100} + b},$$

oder

$$p_2 = 100\,\frac{a\,(p_1-k) + b\,p}{a(100-k) + 100\,b}$$

Daraus folgt:

$$k = 100 \frac{a\,(p_1 - p_2) + b\,(p - p_2)}{a\,(100 - p_2)},$$

und für den Fall, dass $a = b$ ist:

$$k = 100 \frac{p + p_1 - 2\,p_2}{100 - p_2}.$$

In dieser Formel, die sämmtliches Krystall, auch das technisch zumeist ungewinnbare Feinkorn umfasst, bedeutet: p die Polarisation der Zusatzflüssigkeit, p_1 die Polarisation der ursprünglichen Substanz, p_2 die Polarisation des Filtrates, die man aber bei dem angegebenen Mischungsverhältnisse um 0,8 zu vermindern hat; diese empirisch bestimmte Korrektur soll der unvermeidlichen Auflösung von Zuckerkrystallen und der durch diese bedingten Polarisationserhöhung des Filtrates Rechnung tragen. Für andere Mischungsverhältnisse von Füllmasse und Zusatzflüssigkeit sind andere Berechnungen und Formeln aufgestellt worden, bezüglich derer auf die Originalarbeit verwiesen sei.

V. Zucker.

(Rohzucker, raffinirte Zucker, Nachprodukte).

A. Bestimmung des Zuckergehaltes.

Das Normalgewicht der gut durchgemischten Probe (26,048 g) wird in der Tarirschale mit warmem[1]) Wasser gelöst und in den 100 ccm-Kolben gebracht. Die Klärung der abgekühlten Lösung erfolgt bei Rohzuckern und Nachprodukten mit Bleiessig (bei Erstprodukten etwa 1 ccm, bei Nachprodukten etwa 2—3 ccm; vgl. auch S. 296), bei reinen Zuckern mit 3—5 ccm Thonerdehydratbrei. Dieser wird nach Scheibler's Vorschrift bereitet, indem man eine nicht zu koncentrirte Lösung von schwefelsaurer Thonerde oder Alaun mit einem Ueberschusse von Ammoniak versetzt, den Niederschlag absetzen lässt, und ihn durch Dekantation, oder durch Entfernen der überstehenden Flüssigkeit mittelst eines Hebers, so lange auswäscht, bis alle Salze und das Ammoniak verschwunden sind und Lackmuspapier nicht mehr gebläut wird. Den reinen Thonerdebrei verwahrt man in gut verschliessbaren Flaschen, und schüttelt vor dem Gebrauche stets gründlich um. Nach Baumann[2]) kann man sich Thonerdebrei sehr schnell und sofort in reinem Zustande darstellen, indem

[1]) Nach den „Beschlüssen der im Dienste der österr.-ungarischen Zuckerindustrie thätigen Chemiker" Oesterr.-Ungar. Zeitschrift 1897, S. 509 ist beim Auflösen künstliche Erwärmung ausgeschlossen.

[2]) Korrespondenzblatt 1893, No. 10.

man mittelst des elektrischen Stromes (z. B. jenes einer Beleuchtungsanlage) Wasser unter Anwendung von Aluminiumelektroden zersetzt.

Nach der Klärung wird die Zuckerlösung zur Marke aufgefüllt, und im 200 mm-Rohre polarisirt.

Den wahren Rohrzuckergehalt bei Gegenwart von Raffinose oder (grösseren Mengen) Invertzucker bestimmt man nach der auf S. 318 ff. ausführlich besprochenen optischen Inversionsmethode.

B. Bestimmung des Wasser- und Nichtzuckergehaltes.

10 g des Zuckers werden unter Beobachtung der auf S. 280 gegebenen Vorschriften bei 105—110° C. bis zum konstanten Gewichte getrocknet.

Durch Subtraktion der für Zucker + Wasser gefundenen Procente von 100 erhält man den Gesammtnichtzucker.

C. Bestimmung des Aschengehaltes.

3 g des Zuckers werden nach der Scheibler'schen Methode (siehe S. 312) verascht. Der Gesammtnichtzucker, um den Aschengehalt vermindert, ergiebt den organischen Nichtzucker.

Enthalten Zucker, besonders Nachprodukte, erhebliche Mengen mechanischer Verunreinigungen, so löst man behufs Bestimmung des wirklichen Aschengehaltes ein abgewogenes Quantum derselben in einer bestimmten Menge Wasser, filtrirt, dampft einen aliquoten Theil des Filtrates in dem Veraschungsschälchen ein, und verascht dann unter Zusatz von Schwefelsäure. Man kann jedoch auch die Lösung durch ein gewogenes Filter filtriren und den Rückstand bestimmen.

D. Bestimmung des Invertzuckers.

Diese erfolgt nach den unter I. C. (S. 281 ff.) beschriebenen Methoden.

E. Bestimmung der Raffinose.

Der Gehalt an Raffinose wird nach erfolgter Inversion (s. S. 319) aus der S. 322 angegebenen Formel berechnet. Es sei hier nochmals daran erinnert, dass es nach Herzfeld[1]) geboten ist, die Anwendung der Raffinoseformel auf solche Zucker zu beschränken, in denen von vornherein die Anwesenheit von Raffinose mit Grund vermuthet werden kann, also vorzugsweise auf die der Melassenentzuckerung entstammenden Produkte; ferner muss man von einer Bestimmung der Raffinose mittelst der einfachen Inversionsmethode in mehr als 2% Invertzucker enthaltenden Produkten absehen[2]) (vgl. S. 323).

[1]) Vereinszeitschrift 1890, S. 167.

[2]) Vgl. die Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetze vom 27. Mai 1896, § 2, Absatz 5 und Anlage B. II.

F. Bestimmung der Farbe.

Hierfür gilt das unter II. G. (S. 315) Gesagte.

G. Bestimmung der Alkalität.

Jeder Rohzucker sollte gegen Phenolphtaleïn, mindestens aber gegen Lackmus deutlich alkalisch reagiren, weil die Haltbarkeit und Lagerfestigkeit neutraler oder gar saurer Zucker eine sehr geringe ist, und leicht grosse Verluste entstehen, wenn dergleichen Rohzucker längere Zeit aufbewahrt werden müssen. Die Handelsgebräuche einiger Länder, z. B. Oesterreichs, schreiben daher die Prüfung jedes Rohzuckers auf Alkalität vor. Die qualitative Prüfung kann geschehen, indem man einige Krystalle auf rothes Lackmuspapier bringt und mit Wasser befeuchtet, wobei sich an der Berührungsstelle deutliche Blaufärbung ergeben soll. Schärfer ist die Prüfung mittelst Phenolphtaleïn, da viele, mit Lackmus alkalisch oder noch neutral befundene Rohzucker, mit diesem schärfer charakterisirenden Reagens untersucht, sauer erscheinen und so ihre minderwerthige Beschaffenheit zu erkennen geben. Die quantitative Bestimmung der Alkalität ist selten erforderlich; vorkommenden Falles titrirt man 10 g des Zuckers, in einer reichlichen Menge neutralen Wassers gelöst, mit der $^1/_{28}$-Normalsäure (vgl. S. 314).

H. Prüfung auf schweflige Säure.

Zur Entfärbung oder Reinigung der Rübensäfte wird häufig schweflige Säure benutzt, wobei nicht selten kleinere oder grössere Mengen schwefligsaurer Salze in die Rohzucker übergehen, während zuweilen sogar freie Schwefligsäure vorhanden ist. Wird der Nachweis dieser Verbindungen verlangt, so löst man 10 g des Zuckers in ca. 30 ccm Wasser und fügt ein Stückchen chemisch reinen Zinks und 5 ccm chemisch reiner Salzsäure hinzu; bei Gegenwart von schwefliger Säure wird dann Schwefelwasserstoff entwickelt, der sich oft schon durch den Geruch, jedenfalls aber durch die Bräunung eines mit Bleizuckerlösung befeuchteten Filtrirpapieres zu erkennen giebt. Nach Davidsen[1]) löst man 1—1,5 g Zucker in ca. 2 ccm sehr verdünnter Stärkelösung und setzt einige Tropfen Jodsäurelösung hinzu: auftretende Blaufärbung deutet auf Anwesenheit von schwefliger Säure hin.

J. Bestimmung des Gehaltes an Krystallen.

Hierfür sind die unter IV. J. (S. 328) beschriebenen Methoden anwendbar; die Gleichmässigkeit bezw. Verschiedenheit der Korngrössen lässt sich mittelst Normalsiebsätzen zahlenmässig feststellen.

[1]) Chem.-Ztg. 1887, Repert. S. 204.

K. Berechnung des Rendements.

Unter „Rendement“ oder Raffinationswerth versteht man eine Zahl, die angeben soll, welche Menge an krystallisirter weisser Waare durch Raffination eines Rohzuckers zu gewinnen oder „auszubringen“ sei. Wenngleich es feststeht, dass die Ermittelung des sog. Rendements sowohl in wissenschaftlicher wie in praktischer Hinsicht keinerlei Werth besitzt, so hat der Handel dennoch das sog. „Aschenrendement“ allgemein angenommen und beibehalten. Man berechnet dieses Rendement, indem man von der Polarisation den fünffachen Aschengehalt abzieht, und dabei von der Annahme ausgeht, dass allein der Aschengehalt melassenbildend wirke, dass je 1 Th. Asche 5 Th. Zucker am Krystallisiren hindere, und dass die physikalischen Eigenschaften des Rohzuckers, sowie die Art des Raffinationsprocesses keinen Einfluss auf die Ausbringbarkeit hätten. Alle diese Voraussetzungen sind allgemein als unrichtig anerkannt, und der Handel behält das Aschenrendement nur deshalb bei, weil Zucker und Asche rasch und ohne allzugrosse Differenzen bestimmt werden können.

Ein etwa vorhandener Invertzuckergehalt kommt jedoch bei der Rendementsberechnung ebenfalls in Betracht; die Faktoren, mit denen er multiplicirt, und vom Aschenrendement abgezogen werden soll, stehen jedoch nicht allerorten gleichmässig fest, und sind überhaupt ebenfalls rein willkürlich.

Das sog. „neue Rendement“, dessen Berechnung erfolgte, indem man vom Polarisationsbetrage das Produkt (Gesammtnichtzucker $\times$ 2,25) in Abzug brachte, hat sich im Handel nicht behaupten können.

VI. Melasse, Abläufe.

A. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Die genaue Ermittelung des specifischen Gewichtes geschieht mit Hilfe des Pyknometers. Vor dem Einfüllen in dieses ist es jedoch erforderlich, die mechanischen Verunreinigungen aller Art aus der Masse zu entfernen, und diese durch Erwärmen luftfrei und genügend leichtflüssig zu machen. Man bedient sich zu diesem Zwecke eines durch einen Glasstab verschlossenen Trichters, den man mit Melasse beschickt und in ein geeignetes, mit siedendem Wasser gefülltes Gefäss (Wasserbad) einhängt; nach einiger Zeit wird die Melasse dünnflüssiger, und die eingeschlossenen Luftblasen steigen an die Oberfläche empor, wo sie mit dem grössten Theil der Verunreinigungen einen zähen, dichten Schaum bilden, während Sandtheilchen u. dergl. sich am Boden absetzen. Nach

längstens 30 Minuten hebt man den Trichter von dem Wasserbade ab und lässt, nach Entfernung des zuerst auslaufenden Antheiles, die Melasse in dünnem Strahle in das vorher stark erwärmte Pyknometer fliessen. Um dem Uebelstande der Wasserverdunstung bei lang andauerndem Erwärmen stark lufthaltiger Melassen zu begegnen, wird ein verschliessbarer kupferner Melassenentlufter mit Doppelwandung und Abflusshahn empfohlen[1]), der sich gut bewährt hat.

Bei Anwendung eines 50 ccm-Kölbchens als Pyknometer erfolgt die Bestimmung des specifischen Gewichtes nach der bereits auf S. 326 beschriebenen Methode von Sidersky; für den vorliegenden besonderen Zweck hat Boot[2]) eine Modifikation derselben vorgeschlagen. Man füllt hierbei das 50 ccm-Kölbchen nach dem Erkalten nicht mit Wasser, sondern mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium von 35,45 % = 1,400 spec. Gewicht auf, und wägt. Das gefundene Nettogewicht, mit 2 multiplicirt, ergiebt unmittelbar das spec. Gewicht der Melasse, und zwar desto genauer, je weniger es vom annähernden Durchschnittswerth 1,400 abweicht.

Resultate von fast wissenschaftlicher Genauigkeit giebt die Methode von Genieser[3]). Sie vermeidet das vorherige Entluften der Melasse und die Ungenauigkeit des Abmessens, indem die mässig angewärmte und mittelst Durchseihens durch ein Drahtnetz von Unreinigkeiten befreite Melasse im Kölbchen selbst entluftet, und die Menge des über die Melasse geschichteten Wassers nicht durch Messen, sondern durch Wägen ermittelt wird. Das bei der Entluftung entweichende Wasser kann hierbei offenbar keinen Fehler verursachen, da das Kölbchen schliesslich wieder mit Wasser gefüllt, und die Gewichtszunahme gegenüber der ursprünglichen, nicht erhitzten Melasse bestimmt wird.

Baumann[4]) empfiehlt das Verfahren von Genieser unter Anwendung eines von ihm angegebenen Pyknometers (Fig. 56)[5]). Dieses ist ein cylindrisches Kölbchen von ca. 30 ccm Inhalt, verschlossen mittelst eines durchbohrten Glasstopfens, der oben zu einer etwa 2 cm langen Kapillarröhre verjüngt ist. Auf letztere ist eine kleine Glaskappe aufgeschliffen. Um den Inhalt des Pyknometers zu ermitteln, füllt man es nach Abnahme des Stopfens mit Wasser von 17,5° C. und setzt dann den Stopfen ein, wobei das überschüssige Wasser herausgedrängt, und die Kapillare mit Wasser gefüllt wird; eine auf dem Röhrchen befind-

[1]) Korrespondenzblatt 1893, No. 9.

[2]) Vereinszeitschrift 1897, S. 455.

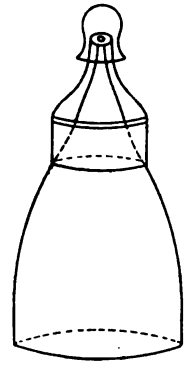
[3]) Deutsche Zuckerindustrie 1890, S. 168.

[4]) Korrespondenzblatt 1891, No. 1.

[5]) Die Pyknometer können durch das „Vereinslaboratorium“ in Berlin bezogen werden.

liche kleine Wasserkuppe wischt man glatt ab, setzt die Glaskappe auf, trocknet ab, und wägt. Nun füllt man das trockene Gläschen zu $^1/_2$ bis $^2/_3$ mit Melasse (ohne sie vorher entluftet zu haben), ermittelt das Gewicht und stellt dann das Kölbchen in ein siedendes Wasserbad, um die Luftblasen zu vertreiben. Die Melasse im Kochsalzbade bis zum völligen Sieden zu erhitzen, wie Genieser räth, ist wegen der Möglichkeit eintretender Zersetzungen nicht zu empfehlen. Sobald der Syrup frei von Luftblasen ist, und nur auf der Oberfläche feinen Schaum zeigt, kühlt man auf Normaltemperatur ab, füllt mit Wasser von 17,5° nach, verschliesst das Pyknometer wie oben angegeben, wägt, und berechnet aus dem Ergebnisse das Volumen der Melasse.

Fig. 56.



Die dem gefundenen specifischen Gewichte entsprechenden Grade Brix oder Beaumé werden aus Tabelle VI entnommen; da der Nichtzucker der Melasse die Befunde in hohem Grade beeinflusst, so ist die Benutzung dieser für reine Zuckerlösungen ermittelten Tabellen freilich eine willkürliche und rein konventionelle.

Die weniger genaue „Verdünnungsmethode", die in den Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetze (Anlage A. 2a) vorgeschrieben und für einige Zwecke auch ausreichend ist, wurde bereits auf S. 326 beschrieben.

B. Bestimmung des Zuckergehaltes.

a) Zur direkten Polarisation wägt man das halbe Normalgewicht (13,024 g) in der tarirten Neusilberschale ab, verrührt in derselben mit warmem Wasser, und spült in den 100 ccm-Kolben. Zur Klärung sind ca. 10 ccm Bleiessig erforderlich (vgl. II B. S. 296). Nach dem Auffüllen zur Marke wird gut durchgeschüttelt, völlig klar filtrirt, und polarisirt. Das Ergebniss ist mit 2 zu multipliciren.

b) Die Ermittelung des wahren Rohrzuckergehaltes neben Invertzucker und Raffinose erfolgt genau in der unter III. B. S. 318 ff. beschriebenen Weise nach der optischen Inversionsmethode. Die für die Berechnung erforderlichen Formeln sind in Tabelle VIII enthalten.

C. Bestimmung des Wasser- bezw. Nichtzuckergehaltes.

Die „wirkliche" Trockensubstanz wird mit 2 g Melasse nach den Angaben auf S. 281 bestimmt. Die Differenz zwischen Trockensubstanz und Zucker ergiebt die Menge des Gesammtnichtzuckers. Ueber die

Berechnung des „wirklichen“ und des „scheinbaren“ Reinheitsquotienten vgl. II. C. S. 310.

Nach den „Ausführungsbestimmungen“ zum deutschen Zuckersteuergesetze gilt für steueramtliche Zwecke als Quotient von weniger als 2% Invertzucker enthaltenden Zuckerabläufen diejenige Zahl, die sich aus der Polarisation und dem nach der Verdünnungsmethode (S. 326) ermittelten specifischen Gewichte, bezw. den entsprechenden Graden Brix, berechnet. Enthält der Ablauf 2% oder mehr Invertzucker, so sind die Grade Brix aus dem, vermittelst des Pyknometers festgestellten specifischen Gewichte des unverdünnten Ablaufes zu berechnen, während als Zuckergehalt der durch die gewichtsanalytische Inversionsmethode (S. 288) festgestellte Gesammtzucker (Tabelle IV) in Berechnung gezogen wird. Bei den raffinosehaltigen Abläufen schliesslich ist die optische Inversionsmethode unter Benutzung der Raffinoseformel für die Berechnung (S. 320) vorgeschrieben.

D. Bestimmung des Aschengehaltes.

Im Allgemeinen wird die Aschenbestimmung mit 2 g Substanz nach der rasch auszuführenden Sulfatmethode (S. 312) vorgenommen, wobei es sich in manchen Fällen empfiehlt, nach Zusatz der Schwefelsäure erst 25—30 Minuten bei 100—130° vorzutrocknen, bevor man die Temperatur weiter steigert. Zur Erzielung genauer Resultate ist die allerdings zeitraubende Karbonatmethode (S. 312) mit ca. 10 g Substanz anzuwenden.

Wird die Bestimmung einzelner, oder aller einzelnen Bestandtheile der Asche verlangt, so sind die bekannten analytischen Trennungsmethoden anzuwenden.

E. Bestimmung des Invertzuckers.

Hierfür gelten die unter I. C. S. 281 ff. vorgeschriebenen Methoden, wobei speciell auf die Anwendung von 5 g Melasse (vgl. S. 286) und Benutzung der Baumann'schen Tabelle (II) hingewiesen sei.

F. Bestimmung der Raffinose.

Sie erfolgt nach III. F. (S. 322).

G. Bestimmung der Farbe.

Hierüber vgl. II. G. (S. 315).

H. Bestimmung der Alkalität.

Strohmer[1]) empfiehlt hierfür folgende Methode: Es werden 15 bis 20 g Substanz zu 125 ccm gelöst, und von der Lösung, je nach der Farbe, 25—50 ccm mittelst eines schmalen Messcylinders (mit eingeriebenem Glasstöpsel) abgemessen. Zu dieser Lösung, die im Messcylinder verbleibt, giebt man 1—2 ccm Lackmustinktur und 1—2 ccm Aether (zur Beseitigung der sich beim Durchmischen bildenden Schaumblasen). Hält man den verschlossenen Cylinder in wagerechter Lage, und zwar oberhalb eines Blattes weissen Papieres, und bringt man die Flüssigkeit in eine wiegende Bewegung, so sieht man, dass die Lösung bei alkalischen Syrupen blau oder blaugrün, bei dunklen und karamelisirten Melassen graugrün erscheint. Die Titration geschieht mittelst $^1/_{10}$- (bei dunklen Lösungen $^1/_5$- oder $^1/_2$-) Normalsäure. Der Farbenübergang ist ein ganz deutlicher.

VII. Produkte der Verarbeitung von Melasse.

Mit Ausnahme des Osmoseverfahrens beruhen alle Methoden der Melassenentzuckerung auf der Fällung des Zuckers in Gestalt von Verbindungen mit Metalloxyden. Neben den ***Kalk***verfahren wird, und zwar in bei weitem grösster Ausdehnung, das ***Strontian***verfahren betrieben, während die in neuerer Zeit vorgeschlagenen ***Baryt-*** und ***Blei***verfahren bisher nur vereinzelt Eingang in die Technik gefunden haben.

A. Kalksaccharat und dessen Abfalllauge.

1. Kalksaccharat.

Das bei den Entzuckerungsmethoden der Melasse mittelst Kalk erhaltene Rohprodukt nennt man Melassenkalk, die gereinigten Produkte heissen Kalksaccharat und Zuckerkalk, bezw. Zuckerkalkmilch. Die Untersuchungsmethoden sind für alle diese Produkte die nämlichen.

a) Bestimmung des specifischen Gewichtes. Diese kann natürlich nur für die Zuckerkalkmilch in Frage kommen, und zwar bedient man sich der pyknometrischen Methode (s. S. 326), unter Anwendung eines 50 ccm-Kölbchens.

b) Bestimmung des Zuckergehaltes. Man wägt das halbe Normalgewicht des Saccharates resp. das ganze Normalgewicht der Zuckerkalkmilch in der Tarirschale ab, spült mit Wasser in einen 100 ccm-

[1]) Jahr- und Adressenbuch der Zuckerfabriken Oesterreich-Ungarns 1899/1900, S. 87.

Kolben und fügt einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzu, wodurch der Kolbeninhalt roth gefärbt wird. Hierauf giebt man zur Zersetzung des Saccharates allmählich (am besten tropfenweise) unter stetem Umschwenken des Kolbens koncentrirte Essigsäure zu, bis die Rothfärbung verschwunden ist. Ein geringer Ueberschuss an Essigsäure wird durch etwas Sodalösung abgestumpft, sodann wird behufs Klärung etwas Bleiessig hinzugefügt, zur Marke aufgefüllt, filtrirt, und polarisirt.

*c) **Bestimmung des Kalkgehaltes.*** 5 g des Saccharates oder 10 g der Zuckerkalkmilch werden in einer geräumigen Porzellanschale mit etwa 150 ccm Wasser verrührt, und nach Zusatz einiger Tropfen Lackmus- oder Phenolphtaleïnlösung mit Normalsalzsäure oder Normalsalpetersäure (nicht Normalschwefelsäure, die Gyps ausscheiden würde!), bis zum Farbenumschlag titrirt. 1 ccm der Normalsäure entspricht 0,028 g Kalk (Ca O).

*d) **Bestimmung der Reinheit.*** Unter Reinheit des Saccharates versteht man den Zuckergehalt auf 100 Theile der nach Abscheidung des Kalkes verbleibenden Trockensubstanz (vgl. S. 310). Zur Ermittelung derselben zerlegt man eine grössere Menge des Saccharates (200—300 g), nach Anrühren mit $^1/_2$ Liter Wasser durch Kohlensäure, erhitzt auf dem Wasserbade bis zur Zersetzung des gebildeten doppeltkohlensauren Calciums, filtrirt, und dampft das Filtrat — den saturirten Saft — zu einem dünnen Syrupe ein, den man auf Zucker-, Wasser- und Aschengehalt nach den unter II. (S. 296 ff.) gegebenen Vorschriften untersucht. Da die in solchen Säften vorhandenen Nichtzuckerstoffe die Angaben der Brixspindeln erheblich beeinflussen, weichen hier die scheinbaren Reinheiten meist erheblich von den wahren ab, und werden gewöhnlich desto höher befunden, in je grösseren Verdünnungen man arbeitet; Vergleichswerthe sind daher nur zu erzielen, wenn man mindestens stets die nämliche Koncentration einhält.

Bezüglich der Aschenbestimmung ist zu bemerken, dass diese hier nach der Karbonatmethode auszuführen ist, und zwar ermittelt man den in Wasser löslichen Antheil, die Alkaliasche (Karbonate, Chloride und Sulfate der Alkalien) und den in Wasser unlöslichen Antheil, die Kalkasche (hauptsächlich kohlensauren Kalk, der durch Zersetzung löslicher organischsaurer Kalksalze entstand): 20 g des Syrups werden in einer gewogenen Platinschale eingetrocknet und bei dunkler Rothglut verkohlt: die Kohle wird mit heissem Wasser extrahirt und vollständig verbrannt (Kalkasche), während man das farblose Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, und den Rückstand schwach glüht (Alkaliasche).

Für die Berechnung der Resultate diene folgendes Beispiel:

	In 100 Theilen Saft %	In 100 Theilen Trockensubstanz %	Auf 100 Theile Zucker kommen %
Wasser	73·20		—
Zucker	22·80	85·10 (Reinheitsquotient)	—
Alkalische	1·11	4·14	4·87
Kalkasche	0·52	1·94	2·28
Organ. Nichtzucker . . .	2·37	8·82	10·39
	100·00	100·00	

Behufs Umrechnung auf die Zusammensetzung des ursprünglichen Saccharates macht man die keineswegs willkürfreie Annahme, dass das Mengenverhältniss des Zuckers zum ätzkalkfreien Nichtzucker im Zuckerkalke das nämliche sei wie im saturirten Safte.

2. Abfalllauge.

Die Abfalllauge enthält neben geringen Mengen Zucker den grössten Theil der in der Melasse vorhandenen Salze und organischen Nichtzuckerstoffe, und findet hauptsächlich als Düngemittel Verwendung. Für die Betriebskontrolle ist das specifische Gewicht und der Zuckergehalt zu ermitteln; die Untersuchung auf Düngewerth beschränkt sich meistens auf die Bestimmung des Kali- und des Stickstoffgehaltes.

a) Bestimmung des specifischen Gewichtes. Diese erfolgt durch Spindelung nach II. A. (S. 294), wobei man jedoch, des Einflusses der angehäuften Nichtzuckerstoffe wegen, nur Vergleichswerthe erhält.

b) Bestimmung des Zuckergehaltes. Das Normalgewicht (26,048 g) der Lauge wird mit Wasser in ein 100 ccm-Kölbchen gespült und nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïnlösung gemäss der unter VII. A. b. (S. 337) gegebenen Vorschrift behandelt.

c) Bestimmung des Kaligehaltes. 50 ccm Lauge werden in einer Platinschale zur Trockene verdampft und verascht (s. S. 312); die Asche wird mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, und in einen 250 ccm-Kolben filtrirt, worauf man in 50 ccm des bis zur Marke aufgefüllten und durchgemischten Filtrates, nach Ausfällung der Schwefelsäure, das Kali in bekannter Weise bestimmt.

d) Bestimmung des Stickstoffgehaltes. Diese erfolgt in 25 ccm der Lauge nach der Methode von Kjeldahl.

B. Strontianit und Produkte des Strontianverfahrens.

1. Strontianit (Stückerz und Wascherz).

Dieses Mineral bildet ein wichtiges Ausgangsmaterial für die Herstellung der zur Entzuckerung erforderlichen Strontianprodukte, und enthält als Hauptbestandtheil kohlensaures Strontium (80—90 %) neben kohlensaurem Calcium, Eisenoxyd, Thonerde und in Säure unlöslichen Bestandtheilen. Die quantitative Untersuchung wird wie folgt ausgeführt.

a) Bestimmung der Feuchtigkeit. 10 g der fein gepulverten Durchschnittsprobe, die mit besonderer Sorgfalt zu entnehmen und zu bereiten ist, werden bei 110° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

b) Bestimmung des in Säure Unlöslichen. 10 g Substanz werden in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit Wasser übergossen und allmählich mit koncentrirter Salzsäure zersetzt. Nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung erhitzt man zum Sieden, und filtrirt über ein Filter von bekanntem Aschengehalte in einen 500 ccm-Kolben. Das mit heissem Wasser ausgewaschene Filter wird im Platintiegel verascht.

c) Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde. Das Filtrat von b) wird nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und durchgemischt. In 100 ccm (= 2 g Substanz) werden, nach vorangegangener Oxydation durch Salpetersäure (um sicher zu sein, dass alles Eisen in der Form von Oxyd vorliegt), Eisenoxyd und Thonerde mittelst Ammoniak abgeschieden und gemeinsam bestimmt. Das Filtrat hiervon sammt dem Waschwasser dient zur

d) Trennung und Bestimmung von kohlensaurem Strontium und kohlensaurem Calcium. Man versetzt in der Siedehitze mit einer Lösung von kohlensaurem Ammonium, löst die mit siedendem Wasser gewaschenen Karbonate auf dem Filter in koncentrirter Salpetersäure, und fängt das Filtrat in einer Porzellanschale auf. Nach dem Eintrocknen und einstündigen Erhitzen auf 110° C. werden die Nitrate mit einem Gemenge von gleichen Theilen wasserfreien Alkohols und Aethers übergossen, mittelst eines Glaspistills fein zerrieben, und ca. 12 Stunden unter Vermeidung von Wasseranziehung stehen gelassen. Hierauf filtrirt man das ungelöst gebliebene Strontiumnitrat auf ein gewogenes Filter, wäscht mit Aether-Alkohol aus, wägt, und rechnet das Nitrat auf Karbonat um (Faktor 0,6971). Zum Filtrate setzt man 20 ccm heisses Wasser, erhitzt einige Zeit auf dem kochenden Wasserbade, fällt das Calcium mit oxalsaurem Ammonium, und verfährt in bekannter Weise weiter.

Ist lediglich die Bestimmung des kohlensauren Strontiums (und Calciums) erforderlich, so lässt sich der Gang der Untersuchung wie folgt

vereinfachen: 10 g der Substanz werden mit Wasser in einen 500 ccm-Kolben gespült und mit koncentrirter Salpetersäure zersetzt, worauf man zu der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit Ammoniak in geringem Ueberschusse fügt. Sodann füllt man mit Wasser bis fast zur Marke, und kühlt den lose verstopften Kolben ab; nach dem Erkalten wird aufgefüllt, durchgemischt, möglichst schnell durch ein Faltenfilter filtrirt, und ein Theil des Filtrates (100 ccm) zur Untersuchung verwendet.

Die jetzt vielfach in der Technik gebrauchten, aus Cölestin dargestellten Karbonate und Hydrate werden im Allgemeinen nach den in diesem Abschnitte besprochenen Methoden, oder, wenn die genaue Bestimmung des als Sulfid, Sulfit und Hyposulfit vorhandenen Strontiums gewünscht wird, nach dem von W. Feld[1]) angegebenen Verfahren untersucht.

2. Glühmasse und Rückstände derselben.

a) Glühmasse. Mit dem Namen „Glühmasse" bezeichnet man dasjenige Produkt, welches durch Brennen des natürlichen Strontianits oder des im Betriebe durch Saturation strontianhaltiger Lösungen entfallenden kohlensauren Strontiums („weisser" und „brauner Schlamm"[2]) erhalten wird. Die Untersuchung der Glühmasse beschränkt sich auf die Feststellung des Gehaltes an Strontiumoxyd; man hat sie, wegen der geringen Löslichkeit des Strontiumhydroxydes in kaltem Wasser, stets in heisser Lösung und möglichst schnell auszuführen: 10 g der gut gepulverten Durchschnittsprobe werden in einer emaillirten Eisenschale mit 500 ccm heissem Wasser übergossen. Nach Feststellung des Gesammtgewichtes erhält man einige Minuten unter Umrühren im Sieden, ersetzt dann das verdampfte Wasser durch Hinzufügung von heissem Wasser, mischt, filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäss, und titrirt 50 ccm des heissen Filtrates (= 1 g Substanz) unter Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïn mit $^3/_4$-Normalsalzsäure. Die Anwendung von $^3/_4$-Normalsäure bezweckt lediglich die Vereinfachung der Berechnung: 1 ccm Normalsäure entspricht nämlich 0,13265 g krystallisirten Strontiumhydroxydes ($Sr(OH)_2 + 8\,H_2O$). Aus dem Ansatze

$$1000 : 132{,}65 = 750 : x$$

ergiebt sich

$$x = 99{,}58,$$

so dass 1 ccm $^3/_4$-Normalsäure = 0,09958 g Strontiumhydroxyd ist, wofür man, ohne einen Fehler zu begehen, 0,1 g einsetzen darf. Wendet man

[1]) Die chem. Ind., Bd. 21, S. 372.

[2]) Diese Produkte werden feucht mit Sägemehl gemischt, zu Ziegeln geformt, getrocknet und gebrannt.

also 10 g der zu titrirenden Substanz an, so geben die verbrauchten ccm $^3/_4$-Normalsäure direkt Procente krystallisirten Strontiumhydroxydes an. Bei der Titration der Glühmasse muss man natürlich die gefundenen Procente Strontiumhydroxyd auf Strontiumoxyd umrechnen, was mit Hilfe des Faktors 0,3893 geschieht.

b) Rückstände. Der beim „Löschen" der Glühmasse verbleibende Rückstand, „I. Rückstand", wird nochmals zu Ziegeln geformt und gebrannt; beim Löschen hinterlässt er den „II. Rückstand", der im Betriebe meist nicht mehr verwendet wird. Die Untersuchung dieses Abfallproduktes (des feuchten Materiales aus dem Betriebe), auf Strontian ist für die Feststellung des Strontianverlustes erforderlich; jedoch wird häufig auch die Bestimmung des in Säure Unlöslichen, des Eisenoxydes und der Thonerde, sowie des Kalkgehaltes verlangt. Die für die einzelnen Bestimmungen nöthigen Mengen sind schnell hintereinander abzuwägen.

α) Bestimung des Wassergehaltes. Diese erfolgt nach VII. B. 1. a.) (S. 340).

β) Bestimmung des in Säure Unlöslichen. 10 g Substanz werden mit verdünnter Säure gekocht; das ungelöst Bleibende wird abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, und im Platintiegel verascht. Das Filtrat dient zur

γ) Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde nach VII. B. 1. c.) (S. 340).

δ) Bestimmung des Strontiumhydroxydes. 20 g der Substanz werden in einem 500 ccm-Kolben mehrere Minuten lang mit ca. 250 ccm Wasser gekocht; nach dem Erkalten — wegen des geringen Gehaltes an Strontiumhydroxyd kann diese Untersuchung in kalter Lösung vorgenommen werden — füllt man zur Marke auf, mischt, und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter. 250 ccm des Filtrates (= 10 g Substanz) dienen zur Titration mit $^3/_4$-Normalsäure (s. unter Glühmasse).

ε) Bestimmung des kohlensauren Strontiums und des kohlensauren Calciums. 20 g Rückstand werden mit etwas Wasser in einen 500 ccm-Kolben gespült, mit 25 ccm Essigsäure versetzt, und weiterhin nach S. 340 (vereinfachter Untersuchungsgang) behandelt.

3. Weisses Salz, braunes Salz, Schleudersalz und Saccharat.

Das „weisse Salz" entsteht durch Löschen der Glühmasse, und liefert durch seine Einwirkung auf Melasse in heisser Lösung das unlösliche Strontiumbisaccharat, sowie eine braungefärbte Mutterlauge, aus der beim Erkalten das „braune Salz" auskrystallisirt. Das durch Decken mit 10procentiger reiner Hydroxydlösung gereinigte Saccharat zersetzt sich

in der Kälte unter Bildung von krystallisirtem, gelblichbraun gefärbtem Hydroxyd, das durch Centrifugiren als „Schleudersalz" von der strontiumhaltigen Zuckerlösung getrennt wird.

Zur Bestimmung des Strontiumhydroxydes in den drei Salzen werden 10 g in einem 500 ccm-Kolben in siedendem Wasser gelöst. Man füllt mit heissem Wasser bis zur Marke auf, mischt, filtrirt erforderlichen Falles, und titrirt 50 ccm des heissen Filtrates (= 1 g Substanz) mit $^3/_4$-Normalsäure.

Die Bestimmung des Zuckergehaltes im Schleudersalze (es enthält meist ca. 3—4 % Zucker) wird mit dem halben Normalgewichte (13,024 g) nach VII. A. b) (S. 337) ausgeführt.

Das Saccharat wird in derselben Weise untersucht, wie es beim Kalksaccharate (S. 337) angegeben worden ist, nur dass man, wie schon erwähnt, bei der Bestimmung des Strontiangehaltes sich der $^3/_4$-Normalsäure bedient.

4. Schlempekohle.

Die braungefärbte Mutterlauge des Strontiansaccharates (s. VII. B. 3. (v. S.) liefert nach dem freiwilligen Auskrystallisiren des „braunen Salzes" (s. d.), und nach der Saturation mit Kohlensäure („brauner Schlamm"; vgl. VII. B. 2. S. 341) eine fast strontianfreie Abfalllauge, die sogen. Schlempelauge, die durch Eindampfen und Verbrennen auf Schlempekohle verarbeitet wird. Der Handelswerth der letzteren ist durch ihren Gehalt an kohlensaurem Kalium bedingt. Ausser diesem enthält sie hauptsächlich noch kohlensaures Natrium, Chlorkalium, schwefelsaures Kalium, phosphorsaures Kalium, und in Wasser unlösliche Verunreinigungen (Kohle, Sand und Thon).

Die vollständige Untersuchung der Schlempekohle erfolgt nach der bewährten handelsüblichen Methode von Heyer[1]), deren Gang nachstehend angegeben werden soll. Bei der Probenahme und Aufbewahrung ist auf die stark hygroskopischen Eigenschaften der Schlempekohle Rücksicht zu nehmen.

a) Bestimmung der Feuchtigkeit. 10 g werden bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

b) Bestimmung des in Wasser Unlöslichen. 20 g werden im Erlenmeyer'schen Kolben mit ca. 250 ccm Wasser 15 Minuten auf siedendem Wasserbade erhitzt; die Lösung filtrirt man heiss durch ein getrocknetes und gewogenes Filter in einen 500 ccm-Kolben, und wäscht mit heissem Wasser vollständig aus. Das Filter wird getrocknet und gewogen (Kohle, Sand und Thon), hierauf verascht (Sand und Thon).

[1]) Chem.-Ztg. 1891, Bd. 15, No. 82; vergl. auch Lacombe, Bull. Ass. Chim. Bd. 17, S. 82.

Das erkaltete, aufgefüllte, gründlich durchgemischte Filtrat dient zu allen ferneren Bestimmungen.

*c) **Bestimmung der gesammten Alkalisalze***[1]). Je 25 ccm der oben bei b) erhaltenen Lösung (= 1 g Substanz) werden in vier mit kleinen Glasstäbchen gewogenen flachen Porzellanschälchen zunächst auf dem Wasserbade eingetrocknet, worauf man den Rückstand auf einer erhitzten Asbestplatte unter beständigem Umrühren kalcinirt, und schliesslich über freier Flamme bis zum eben beginnenden Schmelzen glüht. Das mittlere Gewicht der Glührückstände ergiebt die gesammten Alkalisalze.

*d) **Bestimmung des Chlorkaliums.*** Der Inhalt des ersten Schälchens wird in heissem Wasser gelöst und nach Ansäuern mit Salpetersäure durch Silberlösung gefällt, oder mit $^1/_{10}$-N.-Silbernitratlösung titrirt (1 ccm = 0,00744 g KCl).

*e) **Bestimmung des schwefelsauren Kaliums.*** Der Inhalt des zweiten Schälchens wird, nach Lösen in heissem Wasser und Zusatz von Salzsäure, mit Chlorbaryumlösung gefällt; das Gewicht des schwefelsauren Baryums, mit 0,7476 multiplicirt, ergiebt die in 1 g Schlempekohle vorhandene Menge schwefelsauren Kaliums.

*f) **Bestimmung des phosphorsauren Kaliums.*** Der Inhalt des dritten Schälchens wird, nach Lösen in heissem Wasser, der allgemein bekannten Methode folgend, zunächst mit molybdänsaurem Ammonium gefällt, der ausgewaschene Niederschlag aber in heissem Ammoniakwasser gelöst, und die Phosphorsäure durch Zusatz von Magnesiamixtur in Form phosphorsaurer Ammoniakmagnesia ausgeschieden, die man in pyrophosphorsaures Magnesium überführt. Das Gewicht des letzteren, mit 1,9071 multiplicirt, ergiebt den Gehalt an phosphorsaurem Kalium in 1 g Schlempekohle.

*g) **Bestimmung des kohlensauren Kaliums.*** Der Inhalt des vierten Schälchens wird, nach Lösen in heissem Wasser, in ein 100 ccm-Kölbchen gespült, nach Uebersättigung mit Salzsäure zum Sieden erhitzt, und mit soviel einer Chlorbaryumlösung (in 100 ccm 1,047 g krystallisirtes Chlorbaryum [0,1 ccm = 0,001 g $BaSO_4$] enthaltend) versetzt, als zur Ausfällung der nach e) bestimmten Schwefelsäure erforderlich ist, indem man also für je 1 mg des gefundenen schwefelsauren Baryums 0,1 ccm der Chlorbaryumlösung hinzufügt. Nach dem Erkalten füllt man mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, mischt, filtrirt durch ein trockenes Filter, und bestimmt in 20 ccm des Filtrates (= 0,2 g Schlempekohle) das Gesammtkali als Kaliumplatinchlorid. Das Gewicht des

[1]) In Schlempekohlen aus Kolonialmelassen kann nach Pellet zuweilen freies Alkali vorhanden sein, was bei der Analyse derartiger Produkte berücksichtigt werden sollte (Bull. Ass. Chim., Bd. 17, S. 86).

letzteren, mit 0,2846 multiplicirt, ergiebt den Gesammtkaliumgehalt von 0,2 g Schlempekohle, als kohlensaures Kalium ausgedrückt. Zur Ermittelung des wirklichen Gehaltes an kohlensaurem Kalium werden die unter d), e) und f) gefundenen Procente von Chlorkalium, schwefelsaurem Kalium und phosphorsaurem Kalium durch Multiplikation mit 0,9268, bezw. 0,7933, bezw. 0,9763 auf kohlensaures Kalium umgerechnet, und von den unter g) gefundenen Procenten abgezogen.

h) Bestimmung des kohlensauren Natriums. Den Gehalt an kohlensaurem Natrium erhält man durch Subtraktion der Summe der Kaliumsalze vom Betrage der unter c) ermittelten Gesammtalkalisalze.

Die Berechnung des Werthes der Schlempekohle auf Grund der, wie angegeben, ermittelten analytischen Daten, erfolgt nach gewissen, im Handel üblichen, übrigens nicht allerorten übereinstimmenden Methoden, die jedoch keinerlei wissenschaftliche Grundlagen besitzen, sondern mehr oder weniger willkürlich sind; es wird deshalb an dieser Stelle nicht auf sie eingegangen.

C. Osmosewässer.

Die Untersuchung der Osmosewässer umfasst die Feststellung der Brix- oder Beaumégrade, des Zuckergehaltes und der Reinheit. Die ersteren werden am besten aus dem specifischen Gewichte berechnet, das pyknometrisch nach der für Melasse (s. S. 333) angegebenen Methode bestimmt wird; die Fehler infolge Benutzung der für reine Zuckerlösungen giltigen Tabellen (s. S. 335) machen sich hier natürlich in noch erhöhtem Grade geltend.

Bei der Ermittelung der direkten Polarisation ist es vortheilhaft, die Verdünnung so zu wählen, dass 100 ccm der geklärten Lösung dem halben Normalgewichte entsprechen; als Klärmittel ist hier das basische Bleinitrat[1]) ganz besonders zu empfehlen, da es in fast allen Fällen sofort klare und stark entfärbte Lösungen ergiebt. Die Untersuchung nach der Inversionsmethode geschieht gemäss den a. a. O. gegebenen Methoden, jedoch ist bei der Anwendung von Bleinitrat als Klärmittel an Stelle der Konstante 132,66 (s. S. 319) die Herles'sche Konstante 133,5 in die Formel einzusetzen, so dass letztere folgendermaassen lautet:

$$Z = \frac{100\,S}{133{,}5}.$$

Die Raffinoseformel (s. S. 320) $Z = \frac{0{,}5124\,P - I_{20}}{0{,}839}$ ändert sich,

[1]) s. Lippmann, „Chemie der Zuckerarten", S. 804. Die Herstellung der Herles'schen Klärlösung geschieht nach folgender Vorschrift: Bleinitratlösung: 1 kg Bleinitrat in 2 l Wasser gelöst. Lauge: 100 g festes Aetznatron in 2 l Wasser gelöst.

bei Klärung mittelst Bleinitrat, wie folgt:

$$Z = \frac{(0{,}4724 + 0{,}002\,t)\,P - I_{20}\,^{1})}{0{,}9074 - 0{,}003\,t}.$$

Die Bestimmung des Invertzuckers und der Alkalität geschieht nach den a. a. O. gegebenen Vorschriften.

D. Melassenfutter.

1. **Bestimmung der Feuchtigkeit.** 5 g Substanz werden im Messingschälchen bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; da diese selten gelingt, ist das Ergebniss nur ein annäherndes.

2. **Bestimmung des Zuckergehaltes.** Diese wird nach K. Müller's[2]) zwar nicht wissenschaftlich genauem, jedoch praktischen Bedürfnissen genügendem Verfahren ausgeführt. 25 g des Melassenfutters werden in einem Erlenmeyer'schen Kolben von ca. 300 ccm mit 250 ccm Wasser etwa eine Viertelstunde unter öfterem Umschwenken ausgezogen, worauf man filtrirt. Von dem Filtrate werden 100 ccm (= 10 g) in einem Kölbchen mit einer Messerspitze Tannin (0,015—0,020 g) gründlich durchgeschüttelt, sodann fügt man 10 ccm Bleiessig, ferner 10 ccm einer 5procentigen Alaunlösung, und endlich ein Messerspitzchen voll Thonerdehydrat hinzu, filtrirt, und polarisirt. Die abgelesenen Drehungsgrade sind um $^1/_{20}$ zu erhöhen und mit 0,26048 zu multipliciren.

Nimmt man den Durchschnittsgehalt der Melasse an Zucker zu 48 % an, so lässt sich annähernd berechnen, wieviel Melasse dem Futtermittel zugesetzt worden ist.

Nach Förster[3]) erhält man genaue Resultate, wenn man ein Multiplum von 13,024 g Melassenfutter 12 Stunden lang in einem Soxhlet-Sickel'schen Extraktionsapparate (s. Fig. 53) mittelst absoluten Alkohols extrahirt, den Alkohol aus dem Extrakte verjagt, den Rückstand bei Anwendung von n × 13,024 g Melassenfutter zu n × 75 ccm auffüllt, und hiervon 75 ccm = 13,024 g Substanz nach der Herzfeld'schen Methode, (s. I. C. c. S. 288) jedoch mit der Abweichung behandelt, dass 50 ccm der Invertzuckerlösung nicht zu 1 l, sondern zu 500 ccm aufgefüllt werden: 25 ccm dieser verdünnten Lösung entsprechen dann 0,3256 g Melassenfutter, während bei Anwendung von nur 0,1628 g Substanz die erhaltene Kupfermenge sehr klein werden würde. Die Zahlen der für die Berechnung benutzten Herzfeld'schen Tabelle IV sind demgemäss, um den

[1]) Jahr- und Adressenbuch der Zuckerfabriken Oesterreich-Ungarns. 1899/1900, S. 87.

[2]) Landw. Versuchsstationen. Bd. 47, S. 249.

[3]) Chemikerztg. 1899, No. 19.

Zuckergehalt des Melassenfutters in Procenten zu erfahren, natürlich zu halbiren. (Zur Kontrolle kann der Extrakt auch polarimetrisch untersucht werden.)

Gonnermann[1]) hat ein analoges Verfahren für die Bestimmung des Zuckergehaltes im Melassenfutter ausgearbeitet, auf das ebenfalls hingewiesen sein mag: 13,024 g fein geriebenes Melassenfutter werden auf einem Saugfilter mit Witt'scher Siebplatte mit heissem Wasser durchfeuchtet, das man nach längerem Stehen langsam absaugt, bis auf diese Weise völlige Auslaugung bewirkt ist; nach Hinzufügen von Bleiessig füllt man mit Wasser zu 100 ccm auf, und polarisirt das Filtrat. Die abgelesenen Grade sind zu verdoppeln[2]).

Da sich die Extractions-Methoden bei manchen Melassenfuttern als sehr zeitraubend erweisen, und auch leicht ein zu geringes Resultat ergeben, so zieht die Praxis das Müller'sche Verfahren meist vor. Nach Herzfeld kann man mit Vortheil auch in nachstehender Weise arbeiten: 26,028 der Substanz werden im 200 ccm-Kolben mit Wasser und Bleiessig (mindestens 10 ccm) bei 65—70° 45—50 Minuten digerirt, und dann wie üblich weiter behandelt; den, durch das Mark-Volumen verursachten Fehler darf man für praktische Zwecke meist vernachlässigen, oder man bestimmt ihn durch Auflösen von 26,048 g Zucker nebst 26,048 g ausgelaugten Markes zu 200 ccm, und korrigirt den Befund mittelst der so gefundenen Zahl in sinngemässer Weise.

Der Melassengehalt eines Mischfutters lässt sich nach Neubauer auch in ausreichend genauer Weise aus dem specifischen Gewichte eines nach bestimmter Vorschrift hergestellten Extraktes ermitteln; auf seinen Vorschlag[3]) sei hierdurch verwiesen.

3. **Bestimmung des Fettgehaltes.** 20 g Melassenfutter werden auf einem Filter mit kaltem Wasser bis zur Entfernung des Zuckers ausgewaschen; den bei 100° getrockneten Rückstand extrahirt man im Soxhlet-Sickel'schen Apparate (s. Fig. 53) 6—8 Stunden mit wasserfreiem Aether und wägt den Extraktionskolben erst leer, und später nach vollendeter Extraktion, Verdunstung des Aethers, und Trocknung bei 100°.

4. **Bestimmung des Stickstoffgehaltes.** Diese erfolgt in 5 g Substanz nach der Methode von Kjeldahl. Die gefundenen Procente Stickstoff, mit 6,25 multiplicirt, ergeben den Gehalt an „Proteïn". Man pflegt hierbei immer noch von der Annahme auszugehen, dass die Proteïnstoffe im Durchschnitt 16 % Stickstoff enthalten, und das Resultat ist daher nur ein konventionelles.

---

[1]) Deutsche Zuckerindustrie 1899, S. 448.

[2]) Einen verbesserten Extraktionsapparat, der für Bestimmungen dieser Art sehr geeignet ist, giebt Menzel an. Deutsche Zuckerindustrie 1900, S. 552.

[3]) Landw. Versuchsstationen 1899, Bd. 51, S. 421.

VIII. Hilfsstoffe.

A. Knochenkohle.

Die Wirkungsweise der Knochenkohle im Betriebe beruht auf ihrer Fähigkeit, gewisse Bestandtheile des Nichtzuckers, namentlich Farbstoffe, Alkalien und Kalksalze aus den Säften zu absorbiren; ist diese Absorptionsfähigkeit erschöpft, so muss die Kohle „wiederbelebt" werden.

Neue Knochenkohle wird nach ihrem Gehalte an Feuchtigkeit, an Kohlenstoff, und an in Säuren unlöslichen Bestandtheilen (Sand und Thon) bewerthet; ersterer soll nicht höher als 7—8 %, letzterer nur minimal sein. Fernerhin werden bestimmt: kohlensaures Calcium, schwefelsaures Calcium, Schwefelcalcium, und die organischen Stoffe. Knochenkohle des Betriebes wird ausserdem auf absorbirten Zucker untersucht, Knochenkohlen-Abfall, der zur Darstellung von Superphosphaten dient, meist nur auf Phosphorsäure.

1. Bestimmung der Feuchtigkeit. 15—20 g der sorgfältig gezogenen Durchschnittsprobe werden in einem mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Trockenglase abgewogen, und bei 130—140° bis zum konstanten Gewichte getrocknet.

2. Bestimmung von Kohlenstoff, Sand und Thon. 10 g der feinst gemahlenen Knochenkohle werden in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit etwas Wasser und 50 ccm reiner Salzsäure versetzt, und 15 Minuten gekocht; der Rückstand wird auf einem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen, und bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Hierauf verbrennt man das Filter im Platintiegel. Die Gewichtszunahme des Tiegels stellt den Gehalt an Sand und Thon dar; sie ergiebt, vom Gewichte des Gesammtrückstandes abgezogen, den Gehalt an Kohlenstoff.

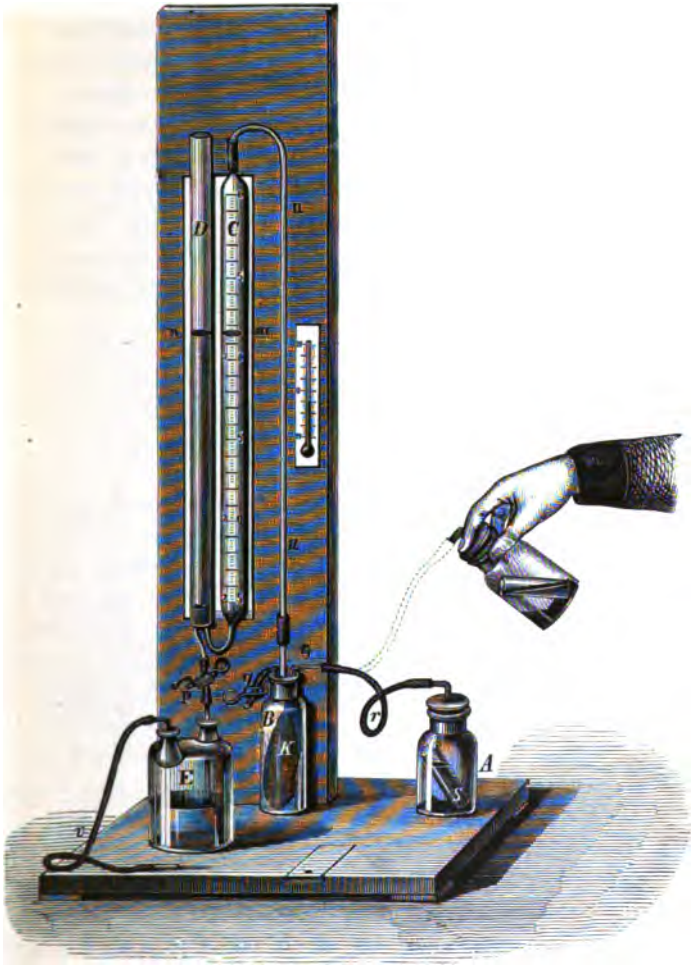
3. Bestimmung des kohlensauren Calciums. Man führt diese Analyse in der Regel indirekt, d. h. in Form einer quantitativen Bestimmung der Kohlensäure aus, deren Betrag man dann auf kohlensaures Calcium umrechnet.

Die Kohlensäurebestimmung kann mit Hülfe des bekannten Geissler'schen Apparates (aus dem Gewichtsverluste) erfolgen; in den Laboratorien der Zuckerfabriken ist jedoch fast ausschliesslich der nebenstehend abgebildete (s. Fig. 57) Scheibler'sche Apparat im Gebrauche, der eine schnelle und hinreichend genaue volumetrische Bestimmung der Kohlensäure ermöglicht[1]).

[1]) Mindestens ebenso schnell, aber ungleich genauer sind die Bestimmungen

Die Flasche *A* dient zur Entwickelung der Kohlensäure, die aus 1,7 g fein gemahlener Knochenkohle mit Hülfe verdünnter, in dem Guttaperchacylinder *S* befindlicher Salzsäure[2]) ausgetrieben wird. Die Kohlen-

Fig. 57.



säure tritt durch den eingeschliffenen, mit Glasansatz versehenen Stopfen und den an dem Ansatze befestigten Kautschukschlauch *r* in eine dünne Gummiblase *K*, die durch das rechtwinkelige Ansatzrohr r_1 luftdicht

nach der Methode von Lunge und Marchlewski. Bd. I, S. 142, bei der auch alle Tabellen wegfallen. Vgl. auch Bd. I, 603ff.

[2]) Zwei Vol. koncentrirter Salzsäure und ein Vol. Wasser.

mit *r* verbunden, sich in der dreifach tubulirten Flasche *B* befindet. Diese steht durch das Glasrohr *u u* mit der graduirten Messröhre *C*, durch das mit Gummischlauch und Quetschhahn versehene Röhrchen *q* mit der äusseren Luft in Verbindung. Die in 25 „Scheibler'sche Grade" (1 Grad = 4 ccm) und deren Unterabtheilungen eingetheilte Messröhre *C* kommunicirt durch die untere Verbindung mit der Gasdruck-Kontrollröhre *D*, welche ihrerseits am unteren Ende eine durch den Quetschhahn *p* verschliessbare Abflussröhre enthält; letztere führt bis auf den Boden des zweihalsigen Wasserbehälters *E*. Mittelst Einblasen von Luft durch *v* kann man, bei geöffnetem Quetschhahn *p*, das in *E* enthaltene Wasser nach *C* und *D* empordrücken, andrerseits kann dasselbe, durch Oeffnen von *p*, nach *E* abgelassen werden. Alle Theile des Apparates mit Ausnahme von *A* sind durch Metallfassungen an ein Holzstativ befestigt, das ausserdem noch einen Thermometer zur Beobachtung der Versuchstemperatur trägt.

Zur Ausführung der Kohlensäurebestimmung mit Hülfe des eben beschriebenen Apparates bringt man zunächst den Wasserstand in *C* auf den Nullpunkt. Darauf stellt man die Verbindung mit der vollkommen ausgetrockneten Entwicklungsflasche *A* her, in die man die abgewogene Menge (1,7 g) Knochenkohle, sowie das mit der Salzsäure gefüllte Guttaperchagefäss hineingebracht hat. Die durch das Einsetzen des eingeschliffenen (ringsum eingefetteten) Glasstopfens verurschte Niveauverschiebung in *C* und *D* wird durch einmaliges Oeffnen des Quetschhahnes *q* ausgeglichen. Man fasst nun *A* vorsichtig mit zwei Fingern der rechten Hand unter Vermeidung von unnöthiger Erwärmung durch die Handfläche und bringt durch Neigung des Gefässes die Salzsäure langsam zum Ausfliessen. Die sich entwickelnde Kohlensäure drückt das Wasser in *C* herab und in *D* empor; durch gleichzeitiges Oeffnen von *p* mit der linken Hand regulirt man den Wasserstand, während man *A* fortwährend bewegt und schliesslich schüttelt, indem man Sorge trägt, dass von der Flüssigkeit in *A* nichts durch *r* nach *B* gelangt. Sobald keine Volumenänderung in *C* mehr eintritt, wird der Wasserstand in *C* und *D* genau eingestellt und nebst der Temperatur abgelesen. Mittelst dieser beiden Zahlen entnimmt man den gesuchten Procentgehalt an kohlensaurem Calcium direkt einer von Scheibler berechneten Tabelle, die in der, jedem Apparate beigegebenen Gebrauchsanweisung abgedruckt ist.

Der normale Gehalt der Knochenkohle an kohlensaurem Calcium beträgt im Mittel 6—7 %. Während des Betriebes häufen sich Kalksalze in der Knochenkohle an, und es muss daher zeitweise deren Gehalt an kohlensaurem Calcium auf die normale Menge zurückgeführt werden (durch die „Wiederbelebung"). Die Feststellung derjenigen Menge

Salzsäure, die zur Lösung des Kalkes erforderlich ist, kann aus einer ebenfalls von Scheibler berechneten Tabelle entnommen werden.

Hat man z. B. 8,37 % Calciumkarbonat in einer Knochenkohle gefunden, so sind 8,37 — 7,00 = 1,37 % durch Salzsäure zu entfernen, um ein „normales Verhältniss", z. B. von 7 % wieder herzustellen. Bei Anwendung einer Salzsäure vom spec. Gew. 1,171 oder 21° Beaumé ergiebt sich aus jener Tabelle:

1,0	Th.	Ca CO_3	= 2,1534	Th.	Salzsäure	von	21°	Bé.
0,3	-	-	= 0,6460	-	-	-	-	-
0,07	-	-	= 0,1507	-	-	-	-	-

1,37 Th. Ca CO_3 bedürfen also 2,9501 Th. Salzsäure von 21° Bé., und es müssen demnach 100 kg Knochenkohle, 8,37 % kohlensaures Calcium enthaltend, mit 2,95 kg Salzsäure von 21° Bé. behandelt werden.

4. Bestimmung des schwefelsauren Calciums. 25 g der fein gemahlenen Knochenkohle werden in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit Wasser durchfeuchtet und darauf mit 100 ccm reiner Salzsäure versetzt; nach Beendigung der Kohlensäureentwickelung wird 15 Minuten gekocht, der Gesammtinhalt in einen 250 ccm-Kolben gespült, nach dem Erkalten zur Marke aufgefüllt, durchgemischt, und durch ein trockenes Filter filtrirt. In 200 ccm des Filtrates (= 20 g Knochenkohle) fällt man in bekannter Weise die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum, und rechnet sodann die Menge des Baryumsulfates durch Multiplikation mit dem Faktor 0,5832 auf die des Calciumsulfates um.

Das Entgypsen gebrauchter Knochenkohle geschieht durch Auskochen mit Sodalösung; von dieser wird stets ein Ueberschuss, meistens etwa das Doppelte der berechneten Menge angewendet[1]).

5. Bestimmung des Schwefelcalciums. 25 g der fein gemahlenen Knochenkohle werden mit 0,5 g chlorsaurem Kalium versetzt, mit Wasser durchfeuchtet, und dann, wie unter 4. angegeben, behandelt. Von der so ermittelten Gesammtmenge des schwefelsauren Baryums wird die unter 4. gefundene Menge abgezogen; der Rest ergiebt durch Multiplikation mit dem Faktor 0,3089 die entsprechende Menge Schwefelcalcium.

6. Bestimmung der organischen Stoffe. Die qualitative Prüfung erfolgt durch Kochen mit verdünnter Natron- oder Kalilauge; es darf hierbei keine oder nur eine sehr geringe Braunfärbung der Lauge auftreten. Quantitative Bestimmungen, die übrigens stets nur Vergleichswerth besitzen können, führt man nach Drenckmann[2]) am besten durch Titration mit übermangansaurem Kalium aus, etwa in derselben Weise, wie man die organischen Stoffe im Wasser bestimmt.

---

[1]) Stammer, Zuckerfabrikation. II. Aufl. S. 681.

[2]) Vereinszeitschrift 1880, S. 733.

7. Bestimmung des Zuckergehaltes der gebrauchten Knochenkohle. 100 g der Kohle kocht man 4—5 mal gründlich mit Wasser aus; die wässrigen Auszüge werden nach Zusatz einiger Tropfen Sodalösung auf ein kleines Volumen eingedampft, in ein 100 ccm-Kölbchen gespült, und wie üblich polarisirt. Der mit 0,26048 multiplicirte Drehungsbetrag ergiebt den Procentgehalt an Zucker in der feuchten Knochenkohle, der unter gleichzeitiger Ausführung einer Wasserbestimmung (s. S. 348) auf die trockene Knochenkohle umgerechnet wird[1]).

8. Bestimmung der Phosphorsäure in den Knochenkohleabfällen. 5 g Substanz werden mit 50 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,42) und 50 ccm reiner koncentrirter Schwefelsäure versetzt, und eine halbe Stunde im gelinden Sieden erhalten. Nach dem Erkalten spült man die gesammte Flüssigkeit in einen 500 ccm-Kolben, füllt zur Marke auf, mischt, und filtrirt durch ein trockenes Filter. In 50 ccm des Filtrates (= 0,5 g Substanz) bestimmt man die Phosphorsäure nach der bekannten Molybdänmethode. Der Betrag des schliesslich erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesiums, mit den Faktoren 0,6398 bezw. 1,3964 multiplicirt, ergiebt die entsprechenden Mengen Phosphorsäure bezw. dreibasischen Calciumphosphat.

B. Strontianit und strontiumhaltige Fabrikationsprodukte.

Diese Produkte sind bereits unter VII. B. (S. 340 ff.) abgehandelt worden.

C. Kalkstein.

Der Kalkstein bildet für die Zuckerfabriken das Rohmaterial für die Gewinnung des zur Scheidung erforderlichen Aetzkalkes (Scheidekalkes), sowie der zur Saturation nöthigen Kohlensäure; auf seine möglichste Reinheit ist daher grosses Gewicht zu legen, und Steine, die durch Gyps, Thon, Kieselsäure, Alkalien etc. wesentlich verunreinigt sind, sollten in Zuckerfabriken keinesfalls Anwendung finden. Ausführliche Anweisungen über seine Analyse finden sich Bd. I, S. 426 ff. und 601 ff.[2]).

D. Scheidekalk (gebrannter Kalk).

Aus der Untersuchung des zur Darstellung des Scheidekalkes benutzten Kalksteines lässt sich die Zusammensetzung des Scheidekalkes mit genügender Sicherheit ersehen. Ist eine Analyse geboten, so verfährt man wie bei Kalkstein, wozu jedoch dann noch die Bestimmung

[1]) Der Scheibler'sche oder ein analoger Extraktions-Apparat kann ebenfalls zur Auslaugung des Zuckers aus der gebrauchten Kohle angewandt werden.

[2]) Ueber die Bestimmung der Magnesia s. Herzfeld (Vereinszeitschrift 1896, 204).

des Aetzkalkes kommt, wie sie Bd. I, S. 427 und 613 beschrieben ist[1]). Die letztere genügt für sich allein in den meisten Fällen; im Betriebe wird sogar meist nur mittelst des Aräometers der Gehalt an Kalkmilch gemäss der Tabelle von Blattner (Bd. I, S. 428) ermittelt.

E. Wasser.

Für den Betrieb der Zuckerfabriken ist das Wasser um so geeigneter, je weniger gelöste Stoffe es enthält, da diese in den Dampfkesseln zur Kesselsteinbildung führen können, und auch stets eine Verschlechterung der Säfte bewirken. Die Analyse des Wassers ist Bd. I, S. 704 ff., diejenige für technische Zwecke I, 759 ff. beschrieben.

F. Soda, Aetznatron, Salzsäure, Schwefelsäure.

Hierüber sind die Specialabschnitte im ersten Bande dieses Werkes zu vergleichen.

G. Saturationsgas; Kesselgase.

1. Saturationsgas.

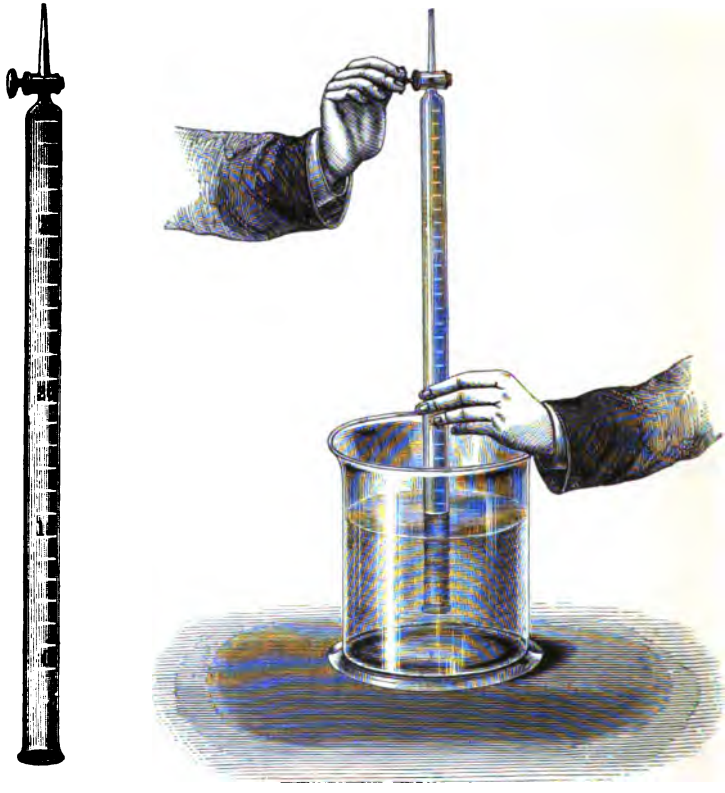
Die Untersuchung des durch Brennen des Kalksteines oder des Strontianits erzeugten Saturationsgases beschränkt sich im Allgemeinen auf den seinen Wirkungswerth bedingenden Kohlensäuregehalt, den man schnell und hinreichend genau mit Hilfe der Stammer'schen Röhre (s. Fig. 58) ermittelt. Zur Entnahme des Gases dient ein an der Rohrleitung zwischen der Pumpe und den Saturationsgefässen angebrachter Probehahn, der durch einen Gummischlauch mit der Spitze der Röhre verbunden wird. Man lässt das Gas einige Zeit durch die in Wasser eingestellte Röhre streichen, bis alle Luft vollständig verdrängt ist, schliesst hierauf den Glashahn der Röhre, und entfernt den Gummischlauch. Nach dem Einstellen auf den Nullpunkt bringt man von unten, am besten mittelst eines Gummifingers, rasch ein Stückchen Kalihydrat in die Röhre, verschliesst diese mit dem Daumen, und schüttelt kräftig um. Beim abermaligen Einstellen der Röhre in das Wasser tritt dieses an die Stelle der absorbirten Kohlensäure, und die Volumverminderung ergiebt ohne Weiteres den procentischen Gehalt des untersuchten Gases.

Will man aus bestimmten Gründen andere Bestandtheile des Saturationsgases ermitteln, vor Allem einen etwa zu hohen Sauerstoffgehalt, der entweder von zu grosser Luftzufuhr zum Kalkofen oder von Undichtig-

[1]) Ueber eine rasche Bestimmung des Kalkgehaltes s. auch Herzfeld (Vereinszeitschrift 1896, 501).

keiten im Saugstrange herrühren kann, so muss man das Gas aus der betreffenden Zone des Kalkofens, oder aus den entsprechenden Stellen des Saugstranges mittelst eines kräftigen Aspirators ansaugen. Zu diesen Untersuchungen bedient man sich am besten der Hempel'schen Büretten und Absorptionspipetten (Bd. I, S. 201 ff. und II, S. 559 ff.) Bezüglich

Fig. 58.



aller hierher gehörenden Einzelheiten sei auf das vor Kurzem erschienene vortreffliche Specialwerk von J. Seyffart[1]) hingewiesen.

Auf Vorhandensein von schwefliger Säure im Saturationsgase prüft man qualitativ meist nur in der Weise, dass man das Gas durch eine verdünnte Jodstärkelösung, oder durch eine verdünnte, mit einer kleinen Menge chlorsauren Kaliums versetzte Indigolösung hindurchströmen

[1]) Dr. J. Seyffart. Kesselhaus- und Kalkofenkontrolle. Schallehn und Wollbrück 1898.

lässt. Bei Anwesenheit von schwefliger Säure werden beide Flüssigkeiten allmählich entfärbt[1]).

Schwefelwasserstoff, der natürlich nur bei Abwesenheit von schwefliger Säure vorhanden sein kann, giebt sich durch den Geruch, oder durch Braunfärbung eines mit Bleilösung getränkten Papierstreifens zu erkennen.

2. Kesselgase.

Vgl. über deren Analyse und die Beurtheilung der Resultate Bd. I, S. 195 ff. und 216 ff.

Es sei auch auf diejenigen Apparate hingewiesen, die den jeweiligen Kohlensäuregehalt der Gase vermittelst eines Zeigers an einer empirisch graduirten Skala kontinuirlich anzeigen. Hierher gehören die Lux'sche Gaswage, das Dasymeter von Siegert und Dürr, und das Oekonometer von Arndt[2]); diejenigen Vorrichtungen, die sich unmittelbar in die Leitungen einschalten lassen, sind jenen vorzuziehen, die auf Ansammlung und spätere Analyse grösserer Gasproben hinzielen.

H. Brenn- und Heizstoffe.

Hinsichtlich der vollständigen Untersuchung der genannten Materialien und der hier besonders wichtigen Vorschriften für richtige Probenahme sind die Spezialabschnitte im ersten Bande dieses Werkes (Bd. I, S. 222 ff.) zu vergleichen. Für die Praxis des Zuckerfabrikbetriebes kommen meist nur vergleichende Bestimmungen der Feuchtigkeit, der Asche (I, 223), sowie des Schwefelgehaltes (I, 226) in Betracht.

IX. Produkte der Rohrzucker-Industrie.

Die Untersuchungsmethoden für die Ausgangsmaterialien und Produkte der Rohrzuckerindustrie sind noch ausserordentlich weniger weit ausgebildet, als die in der Rübenzuckerfabrikation üblichen. Es fehlt zwar auch über diesen Gegenstand nicht an zahlreichen Arbeiten (die naturgemäss zumeist in fremdländischen Fachzeitschriften veröffentlicht wurden); die Meinungen über die wissenschaftliche Richtigkeit und praktische Brauchbarkeit vieler der vorgeschlagenen Methoden sind aber durchaus nicht genügend geklärt. Einheitliche, allgemein anerkannte Untersuchungsverfahren lassen sich daher noch nicht aufstellen, und sehr oft handelt es sich nur um Uebertragungen der für die Produkte der

[1]) Genauere Angaben über die Bestimmung der schwefligen Säure finden sich auch in den Arbeiten von Buisson, Bull. Ass. Chim., Bd. 15, S. 146 und Bd. 17, S. 640. Vgl. auch dieses Werk I, 263 ff.

[2]) Vgl. Seyffart. S. 49.

Rübenzuckerindustrie ausgearbeiteten Methoden, wobei es aber zweifelhaft ist und bleibt, mit welchem Grade von Sicherheit sie auf Erzeugnisse der Rohrzuckerindustrie angewandt werden können. Die hier zu gebende Darstellung muss sich demnach darauf beschränken, nur einige besondere Arbeitsweisen, die als gut und brauchbar empfohlen werden, kurz zu besprechen, und auf die Schwierigkeiten hinzuweisen, die sich auch bei ihnen der Erzielung sicherer Resultate noch entgegenstellen.

1. Das Zuckerrohr[1]).

Ein gutes Durchschnittsmuster vom Felde zu ziehen, wie das in der Praxis häufig verlangt wird, ist ausserordentlich schwierig, ja eigentlich kaum möglich, denn selbst um nur vergleichbare Resultate zu ergeben, müssten die einzelnen Proben wenigstens annähernd richtige Mittel der Rohrqualitäten jedes Feldes darstellen. Am meisten empfiehlt es sich noch, jeder Parcelle der Versuchsfläche mindestens dreissig Stück Zuckerrohr zu entnehmen, indem man beiden Diagonalen entlang vorgeht; die einzelnen Rohre werden dann der gesammten Länge nach in zwei Hälften, und diese in je vier Theile getheilt, worauf man vom ersten Rohre das erste und dritte Stück, vom zweiten Rohre das zweite und vierte Stück auswählt u. s. f. Diejenige Probe, die schliesslich zerkleinert wird, soll mindestens 8—10 kg wiegen.

Auch bei der Probenahme aus Waggon- und Schiffsladungen, die am besten während des Entladens geschieht, wird man selbst bei peinlichster Sorgfalt kaum auf wirklich zutreffende und untereinander übereinstimmende Ergebnisse rechnen dürfen.

Betreffs der Untersuchung des Rohres ist zu beachten, dass es bestimmte Theile des Rohres, die den „mittleren Zuckergehalt" enthalten, nicht giebt; der Gehalt an Zucker und auch an Invertzucker variirt vielmehr je nach der Stellung der Glieder am Rohrstengel und nach deren anatomischen Eigenschaften.

Was die direkte Bestimmung des Zuckergehaltes im Rohre anlangt, so ist von den alkoholischen Methoden nur die Extraktion empfehlenswerth, wird jedoch (obwohl sie eine gleichzeitige Bestimmung der Holzfaser-Trockensubstanz ermöglicht) nur selten angewandt; unbrauchbar ist die Stammer'sche Alkoholbreipolarisation, da es bisher nicht gelungen ist, aus Rohr den erforderlichen feinen Brei herzustellen. Die warme alkoholische Digestion giebt ebenfalls keine genügend zuverlässigen Resultate. Bei allen Verfahren, die ein längeres Erwärmen des oft stark sauren Saftes erfordern, empfiehlt es sich, nach Krüger

[1]) Vgl. Pellet. Études sur la canne à sucre. Nancy 1898. — Krüger. „Das Zuckerrohr und seine Kultur" (Magdeburg und Wien 1899); bes. S. 167 ff.

Kalcium- oder Magnesium-Karbonat zuzusetzen, um nachträgliche Einwirkungen der freien Säure auf den Rohrzucker auszuschliessen.

Eine Methode und einen Apparat zur direkten Zuckerbestimmung durch systematisches Auslaugen mittelst heissen Wassers hat Zamaron[1]) beschrieben. Die Rohrstücke werden zunächst auf einer besonderen Maschine[2]) (coupe-cannes) zu feinen Schnitzelchen zerkleinert, die man in einem eisernen Mörser zu Pülpe zerstösst. Man bringt sodann 100 g der gut gemischten, womöglich ganz frisch bereiteten Pülpe in den siebartig durchlöcherten Metallkorb des Apparates, stellt diesen in den unten mit einem Ablasshahne versehenen Behälter ein, giesst auf die Pülpe 200 ccm siedendes Wasser, erhält 10—12 Minuten im Sieden, und lässt den wässerigen Auszug durch den Ablasshahn in einen Literkolben ab, in den man 10—15 ccm Bleiessig[3]) von 28° Beaumé gebracht hat. Dasselbe Verfahren wiederholt man nun nochmals erst mit 200 ccm und dann mit 150 ccm Wasser, und laugt auf diese Weise etwa sechs Mal aus, so dass sich schliesslich im Literkolben 960 ccm Flüssigkeit ansammeln. Nun kühlt man ab, füllt bis zur Marke auf, mischt, filtrirt, und polarisirt im 400 mm-Rohre; bei Anwendung des von Schmidt und Haensch konstruirten Polarisationsapparates ergeben die abgelesenen Grade, mit 1,3024 multiplicirt, den procentischen Zuckergehalt des Rohres. Den im Metallkorbe verbliebenen Rückstand kann man mittelst eines dem Apparate beigegebenen Stempels stark auspressen und in dem Korbe selbst bei 100—110° trocknen, wodurch sich (in annähernder Weise!) die Menge der in 100 g Rohr enthaltenen Holzfaser-Trockensubstanz ergiebt.

Die heisse wässrige Digestion Pellet's wird nach dessen Angaben[4]) wie folgt ausgeführt:

Man wägt das einfache, doppelte, oder dreifache Normalgewicht des zerkleinerten Rohres ab, bringt die Substanz in einen 100-, 200-, bezw. 300-ccm Kolben, fügt 10, 20, bezw. 30 ccm Bleiessig[3]) und dann Wasser bis zur Marke hinzu; eine kleine durchlöcherte Bleischeibe, unter das Flüssigkeitsniveau des Kölbchens gebracht, verhindert, dass lufterfüllte Fasertheile an die Oberfläche der Flüssigkeit gelangen. Hierauf erhitzt man eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade unter öfterem Umschütteln, lässt erkalten, füllt nach Entfernung der Blei-

---

[1]) Bull. Ass. Chim. Bd. 15, S. 74. Vgl. Pellet, Études sur la canne à sucre, S. 75 ff.

[2]) Dupont, Bull. Ass. Chim. Bd. 13, S. 292.

[3]) Ueber den Ersatz des basischen Bleiessigs durch neutrales Bleiacetat s. weiter unten.

[4]) Études sur la canne à sucre S. 87.

scheibe auf, und polarisirt schliesslich das Filtrat im 200 mm-Rohre; das Ergebniss wird bei Anwendung von 26,048 g Material und bei Gebrauch des 100 ccm-Kolbens mit $\frac{100 - 2{,}6}{100} = 0{,}974$ multiplicirt, und ergiebt dann den Zuckergehalt des Rohres in Procenten. Am besten führt man neben einander zwei bis drei derartige Bestimmungen aus und nimmt deren Mittel.

Die Bestimmung der Trockensubstanz des Zuckerrohres kann in derselben Weise wie bei der Zuckerrübe (s. S. 279) mittelst 10 g Substanz geschehen, giebt aber (wegen der Langsamkeit und Schwierigkeit, mit der das Wasser vollständig entweicht, und wegen beginnender Zersetzungen) nur sehr ungefähre Resultate, und gestattet daher auch keine zutreffenden Schlüsse auf den Saftgehalt.

Vielfach ersetzt man, wie Krüger[1]) erwähnt, in der Praxis die Bestimmung des Zuckergehaltes im Zuckerrohre durch eine Berechnung aus dem Zuckergehalte des ausgepressten Saftes, indem man ansetzt: $\frac{\text{Zucker im Presssafte} \times \text{Saftgehalt}}{100} = \text{Zucker des Rohres}$. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind natürlich in hohem Maasse unzuverlässig, da der ausgepresste Theil des Saftes auch hier eine ganz andere Zusammensetzung zeigt wie der Gesammtsaft, ein bestimmtes Verhältniss beider Zusammensetzungen nicht besteht, und ausserdem die Quantität und Qualität der gewonnenen Saftmenge von der Art der Zerkleinerung, von der Höhe und Dauer des Druckes beim Pressen, und von der Stellung und anatomischen Beschaffenheit der betreffenden Rohrglieder abhängt. Bei Anwendung dieser Presssaftmethode muss man daher, um wenigstens einigermaassen vergleichbare Zahlen zu erhalten, stets unter ganz genau gleichbleibenden Verhältnissen arbeiten, und namentlich in stets gleicher Weise abpressen; empfohlen wird für derlei Bestimmungen eine von Fontaine[2]) beschriebene Walzenmühle.

Zur Untersuchung von ausgepresstem Zuckerrohre (Ampas) — bei dem die Probenahme sehr schwierig ist — finden die beschriebenen Methoden (besonders das Auslaugen oder Auskochen mit heissem Wasser und einigen ccm Bleiessig) meistens ebenfalls Anwendung.

2. Fabrikationsprodukte.

Alle Fabrikationsprodukte sollen in möglichst frischem Zustande, also wenn thunlich sogleich nach der Probenahme, analysirt werden, da der Invertzucker und der leicht zersetzliche organische

[1]) Zuckerindustrie-Kalender 1899; s. auch Pellet „Sucrerie indigène et coloniale“ 1899, Bd. 53. S. 170.

[2]) Bull. Ass. Chim. Bd. 13, S. 291.

Nichtzucker sie sehr veränderlich machen, namentlich wenn sie stark sauer reagiren; dies gilt besonders auch für fertige Rohrzucker, die infolge der Acidität oft schon nach ziemlich kurzer Zeit starke Polarisations-Rückgänge aufweisen, die theils durch die Säure selbst bedingt sind, theils (jedoch anscheinend in geringerem Grade) durch Mikroorganismen verursacht werden. Die Probenahme von solchen Produkten und namentlich von Rohzucker ist eine äusserst schwierige.

Können Säfte oder Syrupe nicht sofort untersucht werden, so sind konservirende Zusätze unentbehrlich; gut bewährt haben sich auch hier Pastillen von Sublimat, doch kann über die erforderliche Höhe des Zusatzes nur die Erfahrung entscheiden. Bleiessig ist nach Pellet[1]) unter allen Umständen zu vermeiden (s. unten) bezw. durch Bleiacetat (neutrales) zu ersetzen.

Die übliche Polarisation der Rohrzuckerprodukte ergiebt, auch wenn (was durchaus nöthig ist!) den Einflüssen der Temperatur durch Kontrolle der Instrumente und Korrektur der Beobachtungsresultate Rechnung getragen wird, häufig Zahlen für die Zuckergehalte und die Reinheiten, die mit den Betriebsverhältnissen gänzlich unvereinbar sind. Diese Unregelmässigkeiten werden nach Prinsen-Geerligs grösstentheils durch die Art der Klärung mit basischem Bleiessig[2]) bedingt, da dieser aus unreinen und namentlich aus salzhaltigen Lösungen die Fruktose des vorhandenen Invertzuckers in den Bleiniederschlag mit niederreisst. Während vom Traubenzucker nur relativ geringe Mengen in diesen mit eingehen, kann die ausgefällte Fruktose unter Umständen bis 23 % (nach Pellet bei längerer Einwirkungsdauer und höherer Temperatur sogar 40—80, ja binnen 5 Stunden bei 50° C. sogar 100 %) der Gesammtmenge betragen, wodurch natürlich die Polarisationen sehr bedeutend erhöht scheinen. Bei Mühlensäften und Dünnsäften, die meist ziemlich sauer und dabei salzarm sind, tritt diese Erscheinung weniger deutlich hervor, in steigendem Maasse jedoch bei Kochklären, Syrupen, Nachprodukten, und Melassen, die infolge ihrer dunklen Farbe ohnehin auch einen starken Bleiessigzusatz erfordern. Wünschenswerth wäre es daher jedenfalls, den basischen Bleiessig ganz zu verwerfen, und als Entfärbungs- und Klärmittel ausschliesslich neutrales Bleiacetat anzuwenden, wie dies auch Pellet als allein richtig und unbedingt empfehlenswerth befunden hat[3]). In der Praxis scheint dieser Ersatz aber noch auf mancherlei

[1]) Bull. Ass. Chim. Bd. 17, S. 52.

[2]) Prinsen-Geerligs. Archiv f. d. Zuckerindustrie Javas. VI, 914; s. auch VI, Beilage, 272.

[3]) Journal des fabricants de sucre, 1899, Bd. 40, No. 15; Bull. Ass. Chim. Bd. 16, S. 1007 und S. 1146.

Schwierigkeiten zu stossen, und es kommen Fälle vor, in denen der basische Bleiessig noch als unentbehrlich bezeichnet wird, weil Bleinitrat mindestens nicht besser wirkt, neutrales Acetat oder Knochenkohle nicht ausreichend entfärbt, und Zinkstaub von ungenügendem und unsicherem Erfolge ist. Für solche Fälle empfiehlt Prinsen-Geerligs, man möge z. B., um wenigstens stets vergleichbare Resultate zu erhalten, das für die Produkte jeder Fabrik zuzusetzende Maximum an Bleiessig, das die Melasse zur Polarisation genügend entfärbt, feststellen, dann aber diese nämliche Menge auch bei allen anderen Untersuchungen benutzen; jedenfalls müssen aber sämmtliche überhaupt vorkommenden Analysen in genau gleichbleibender Weise ausgeführt werden. Pellet räth hingegen, falls das neutrale Acetat oder der mit Essigsäure neutralisirte und gegen empfindliches Lackmuspapier neutral reagirende Bleiessig (in 30procentiger Lösung) nicht genügend entfärbt, entweder in kürzeren Röhren und mittelst helleren Lichtes (z. B. Acetylenlicht) zu polarisiren, oder weitere entfärbende Hülfsmittel anzuwenden, am besten eine kalte Lösung schwefliger Säure, oder frischbereitetes Chlorwasser[1]) (nicht aber basisches Bleinitrat oder Knochenkohle, die fast stets ein Absorptionsvermögen für die Zuckerarten besitzt). Die schweflige Säure bietet noch den Vortheil, gleichzeitig Reste vorhandenen Bleies gänzlich niederzuschlagen, und ist hierzu geeigneter als selbst die besten der anderen zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Mittel, z. B. das Natriumoxalat.

Da die direkte Polarisation der Kolonialprodukte, auch wenn durch Ersatz des Bleiessigs durch neutrales Acetat die Ausfällung reducirenden Zuckers und sonstiger reducirender Stoffe, sowie die Veränderung des Drehungsvermögens der reducirenden Zucker vermieden wird, doch niemals richtige Resultate geben kann, so hat Pellet (a. a. O.) vorgeschlagen, alle Produkte, die reducirenden Zucker enthalten, ausschliesslich mittelst der Inversionsmethode zu untersuchen; ob sich die Praxis diesen Vorschlag aneignen wird, erscheint jedoch noch fraglich, denn obwohl er gegenüber den üblichen Methoden zweifellos einen grossen Fortschritt bedeutet, so bietet er doch der Ausführung durch die in vielen tropischen Ländern allein zu Gebote stehenden Hülfskräfte ausserordentliche Schwierigkeiten dar; auch kann in wissenschaftlicher Hinsicht eingewandt werden, dass der reducirende Zucker niemals einheitlicher Natur ist, und deshalb eigentlich die Anwendung keiner der optischen oder chemischen, nur für bestimmte Individuen giltigen Konstanten völlig gerechtfertigt erscheint.

Was die Bestimmung des Reinheitsquotienten (s. S. 310) anlangt, so wird von Pellet[2]) darauf hingewiesen, dass bei Rohrzucker-

[1]) Vorschrift zur Bereitung nach Zamaron: Bull. Ass. Chim., Bd. 17, S. 52.

[2]) Bull. Ass. Chim. Bd. 13. S. 836; Bd. 16, S. 1146.

syrupen die Unterschiede zwischen den Graden Brix und der wirklichen Trockensubstanz erheblich grösser zu sein pflegen als bei Rübenzuckersyrupen, indem die Differenzen, die bei konstanter Arbeitsweise einer bestimmten Fabrik allerdings auch ziemlich konstant zu bleiben pflegen, bei Kläre und Syrupen ersten Produktes 1—2 %, bei jenen des zweiten Productes 4—5 %, bei den Melassen aber 7—9 % betragen. Zur Erlangung einigermaassen brauchbarer Resultate würde man daher auf die Spindelung (zu der vielfach Brixspindeln mit einer Normaltemperatur von 27,5° C. im Gebrauche stehen[1]) verzichten und eine Wasserbestimmung vornehmen müssen, falls Pellet's Angaben, deren allgemeines Zutreffen von anderen Beobachtern noch bestritten wird, sich als richtig erweisen sollten; der Quotient wäre dann aus dem Ergebnisse der Inversionspolarisation und dem Resultate der Wasserbestimmung zu berechnen. Aber auch die Wasserbestimmung in Produkten der Rohrzuckerindustrie unterliegt ausserordentlichen Schwierigkeiten[2]). Begründet sind diese einerseits in der Anwesenheit des Invertzuckers und besonders der Fruktose, die sich schon bei 95° zu zersetzen beginnt, andrerseits in der Natur des organischen Nichtzuckers, der theils selbst sehr zersetzlich ist, theils auch schon bei der üblichen Trocknungstemperatur stetig neue Säuremengen erzeugt, die ihrerseits immer weiteren Rohrzucker invertiren. Pellet empfiehlt deshalb, erst die mit Ammoniak neutralisirten Massen zur Trocknung zu bringen, und diese mittelst Bimssteinzusatz und höchstens bei 102—103° zu bewirken, wobei jedoch Melassen auch nach 5—5½ Stunden immer noch Differenzen von 1—2 mg ergeben. Nach Krüger[3]) sollten Zuckerrohrprodukte, besonders aber Zuckerrohrsäfte, jedenfalls nicht oberhalb einer Temperatur von 90° C. getrocknet werden, und auch dies womöglich nur mit Hülfe von Filtertrocknern mit Filtrirpapierrollen, deren grosse Oberflächen eine gewogene Menge Saft leicht aufzunehmen und das Wasser rasch abzugeben geeignet sind.

Trocknen in der Luftleere wird auch hierbei wohl nicht zu umgehen sein, wenn man genauere Resultate erreichen will; für die grosse Praxis ist aber die Anwendung von Luftleere meist schon zu komplicirt, und es haben deshalb einschlägige Verfahren, wie die von Drenckmann, von Thorne und Jeffers[4]) u. s. f. keine Anwendung gefunden.

---

[1]) Krüger l. c.

[2]) Gunning. Die Bestimmung des Wassers in den Rohrzuckern. Vereinszeitschr. 1894. S. 927.

[3]) l. c.

[4]) Sucrerie Belge 1898, S. 499; diese Autoren trocknen bei 50—80 mm Luftleere, im Kohlensäurestrome, und in durch Alkoholdampf auf 65—70° erwärmten Röhrchen.

Zur raschen Bestimmung der scheinbaren Reinheit des (stets nur in klarem und luftfreiem Zustande zu untersuchenden) Rohsaftes hat Weinberg ein Verfahren angegeben[1]), das wie folgt auszuführen ist: 1. Aus der abgelesenen Polarisation, und den, mit einer bei 17,5° geaichten Spindel bestimmten unkorrigirten Brixgraden ergiebt die Schmitz'sche Tafel (s. oben S. 304 ff.) die Procente Saccharose; 2. Aus diesen, und aus den, mit einer bei 17,5° geaichten Spindel bestimmten, und der Temperatur entsprechend korrigirten Brixgraden berechnet man die Saftreinheit. Bedient man sich einer bei 27,5° C. geaichten Spindel, so hat man die Temperaturkorrektion bei 1. abzuziehen, bei 2. aber hinzuzuzählen; die jedesmalige Rechnung wird durch eine specielle Tabelle überflüssig gemacht, aus der man die Quotienten unmittelbar ablesen kann.

Was die Bestimmung des reducirenden Zuckers betrifft, so erwähnt Krüger eine praktisch vielfach übliche, wenngleich wenig genaue Methode, die darin besteht, dass 5 ccm zuvor verdünnte Fehling'sche Lösung mit dem mittelst Bleiessig geklärten und verdünnten Rohrsafte bis zur Entfärbung, unter den bei Invertzuckerbestimmungen zu beobachtenden Maassregeln, titrirt werden. Man stellt hierbei also fest, wieviel Saft jedesmal erforderlich ist, um 5 ccm Fehling'sche Lösung gerade zu entfärben. Da 1 ccm Fehling'scher Lösung 2,5 mg Invertzucker entspricht, so lässt sich aus dem Ergebnisse der Titration leicht der Invertzuckergehalt des Saftes annähernd berechnen.

Eine genauere Methode der Invertzuckerbestimmung in Zuckerrohrsäften, die auch auf das Reductionsvermögen des Rohrzuckers in Gegenwart von Invertzucker Rücksicht nimmt, hat Winter[2]) ausgearbeitet. Nach dieser kommen auf je 50 ccm Fehling'scher Lösung stets gleich grosse Mengen Rohrzucker in gleichbleibender Verdünnung zur Wirkung; um dies zu erreichen, ist natürlich eine vorherige Polarisation erforderlich (s. Tabelle IX).

50 ccm Fehling'scher Lösung werden mit 50 ccm des verdünnten Saftes 2 Minuten gekocht, worauf man das ausgefällte Kupferoxydul abfiltrirt, auswäscht und, eventuell unter Beihilfe von chlorsaurem Kali, in titrirter Salzsäure löst. Den Ueberschuss der Salzsäure titrirt man mit Natronlauge zurück, und aus jener Menge Natronhydrat, die der zur Lösung des Kupferoxydules erforderlichen Menge Salzsäure äquivalent ist, kann man (nach Tabelle X) G' ermitteln, dessen Werth, mit dem entsprechenden Faktor der Tabelle IX multiplicirt, die Procente

---

[1]) Archiv f. d. Zuckerindustrie Javas. VIII, 248. — Quotienten-Tabellen von Kottmann und Maronier, s. bei Krüger, l. c.

[2]) Siehe Krüger, l. c.

Tabelle IX[1]).

Tabelle zur Ermittelung der zu verwendenden Saftmenge und der in Anwendung kommenden Faktoren bei der Bestimmung des reducirenden Zuckers in Rohrzuckersäften (nach Winter.)

Anm.: H Gramm Saft sind nach Zusatz von Bleiessig zu 200 ccm zu verdünnen; 150 ccm des Filtrates werden mit schwefelsaurem Natron versetzt und zu 200 ccm aufgefüllt, filtrirt, und 50 ccm des letzteren Filtrates mit 50 ccm Fehling'scher Lösung 2 Minuten gekocht.
P = Polarisation des ursprünglichen Saftes; F × G′ (s. Tabelle X) = % Glykose.

H	P	F	H	P	F	H	P	F
80·00	10·0	6·67	57·14	14·0	9·33	44·44	18·0	12·00
79·21	1	73	56·74	1	40	44·20	1	07
78·43	2	80	56·34	2	47	43·96	2	13
77·67	3	87	55·94	3	53	43·72	3	20
76·92	4	93	55·55	4	60	43·48	4	27
76·19	5	7·00	55·17	5	67	43·24	5	33
75·47	6	07	54·79	6	73	43·01	6	40
74·77	7	13	54·42	7	80	42·78	7	47
74·07	8	20	54·05	8	87	42·55	8	53
73·39	9	27	53·69	9	93	42·33	9	60
72·72	11·0	7·33	53·33	15·0	10·00	42·11	19·0	12·67
72·07	1	40	52·98	1	07	41·89	1	73
71·43	2	47	52·63	2	13	41·67	2	80
70·80	3	53	52·29	3	20	41·45	3	87
70·18	4	60	51·95	4	27	41·24	4	93
69·57	5	67	51·61	5	33	41·03	5	13·00
68·97	6	73	51·28	6	40	40·82	6	07
68·38	7	80	50·95	7	47	40·61	7	13
67·80	8	87	50·63	8	53	40·40	8	20
67·23	9	93	50·31	9	60	40·20	9	27
66·67	12·0	8·00	50·00	16·0	10·67	40·00	20·0	13·33
66·12	1	07	49·69	1	73	39·80	1	40
65·57	2	13	49·38	2	80	39·60	2	47
65·04	3	20	49·08	3	87	39·41	3	53
64·52	4	27	48·78	4	93	39·22	4	60
64·00	5	33	48·48	5	11·00	39·02	5	67
63·49	6	40	48·19	6	07	38·83	6	73
62·99	7	47	47·90	7	13	38·64	7	80
62·50	8	53	47·62	8	20	38·46	8	87
62·02	9	60	47·34	9	27	38·28	9	93
61·54	13·0	8·67	47·06	17·0	11·33	38·10	21·0	14·00
61·07	1	73	46·78	1	40	37·92	1	07
60·61	2	80	46·51	2	46	37·74	2	13
60·15	3	87	46·24	3	53	37·56	3	20
59·70	4	93	45·97	4	60	37·38	4	27
59·26	5	9·00	45·71	5	67	37·21	5	33
58·82	6	07	45·45	6	73	37·04	6	40
58·39	7	13	45·20	7	80	36·87	7	47
57·97	8	20	44·94	8	87	36·70	8	53
57·55	9	27	44·69	9	93	36·53	9	60

[1]) Krüger, Zucker-Industrie-Kalender 1899.

Tabelle X[1]).

Tabelle zur Ermittelung von G' aus der, dem Kupferoxydul aequivalenten Menge Natronhydrat, bei der Bestimmung des reducirenden Zuckers in Rohrzuckersäften (nach Winter).

Anm.: Um den Procentgehalt eines Saftes an „Glykose" zu ermitteln, stellt man nach der Lösung des Kupferoxyduls in 20 ccm Salzsäure durch Rücktitration den durch das Kupferoxydul bedingten Minderverbrauch an Na OH fest. In Tabelle X entspricht G' der in 50 ccm der verdünnten Lösung enthaltenen Menge Glykose. Den Procentgehalt des ursprünglichen Saftes an Glykose erhält man, indem man die für G' gefundene Zahl mit dem, neben der Polarisation des Saftes in Tabelle IX angegebenen Faktor F multiplicirt. Gewichtsanalytisch findet man den Gehalt an Glykose mit Hülfe der Spalte Cu von Tabelle X.

Cu	G'	Na OH	Cu	G'	Na OH	Cu	G'	Na OH
—			0·070	0·0269	0·0885	0·110	0·0473	0·1391
—			71	0274	0898	111	0478	1404
—			72	0279	0911	112	0483	1417
—			73	0284	0923	113	0488	1429
—			74	0289	0936	114	0493	1442
0·035	0·0092	0·0443	75	0294	0949	115	0499	1455
36	0097	0455	76	0299	0961	116	0504	1467
37	0102	0468	77	0304	0974	117	0509	1480
38	0107	0481	78	0309	0987	118	0514	1493
39	0112	0493	79	0314	0999	119	0520	1505
0·040	0·0117	0·0506	0·080	0·0319	0·1012	0·120	0·0526	0·1518
41	0122	0519	81	0324	1025	121	0531	1531
42	0127	0531	82	0329	1037	122	0536	1543
43	0132	0544	83	0334	1050	123	0542	1556
44	0137	0557	84	0339	1063	124	0548	1569
45	0142	0569	85	0344	1075	125	0554	1582
46	0147	0582	86	0349	1088	126	0559	1594
47	0152	0594	87	0354	1100	127	0564	1606
48	0157	0607	88	0359	1113	128	0570	1619
49	0162	0620	89	0364	1126	129	0576	1632
0·050	0·0167	0·0632	0·090	0·0370	0·1138	0·130	0·0581	0·1644
51	0172	0645	91	0375	1151	131	0586	1657
52	0177	0658	92	0380	1164	132	0591	1670
53	0182	0670	93	0385	1176	133	0597	1682
54	0187	0683	94	0390	1189	134	0603	1695
55	0192	0696	95	0395	1202	135	0608	1708
56	0197	0708	96	0400	1214	136	0613	1720
57	0202	0721	97	0405	1227	137	0618	1733
58	0207	0734	98	0410	1240	138	0624	1746
59	0212	0746	99	0415	1252	139	0630	1758
0·060	0·0218	0·0759	0·100	0·0421	0·1265	0·140	0·0635	0·1771
61	0223	0772	101	0426	1278	141	0640	1783
62	0228	0784	102	0431	1290	142	0645	1796
63	0233	0797	103	0436	1303	143	0651	1809
64	0238	0810	104	0441	1316	144	0657	1821
65	0243	0822	105	0447	1328	145	0662	1834
66	0248	0835	106	0452	1341	146	0667	1847
67	0253	0847	107	0457	1353	147	0672	1859
68	0258	0860	108	0462	1366	148	0678	1872
69	0263	0873	109	0467	1379	149	0684	1885

[1]) Krüger, Zucker-Industrie-Kalender 1899.

Cu	G'	Na OH	Cu	G'	Na OH	Cu	G'	Na OH
0·150	0·0689	0·1897	0·200	0·0970	0·2530	0·250	0·1266	0·3162
151	0694	1910	201	0975	2542	251	1271	3175
152	0699	1923	202	0981	2555	252	1277	3188
153	0705	1935	203	0987	2568	253	1283	3200
154	0711	1948	204	0993	2580	254	1289	3213
155	0716	1961	205	0999	2593	255	1295	3226
156	0721	1973	206	1005	2606	256	1300	3238
157	0726	1986	207	1011	2618	257	1306	3251
158	0732	1999	208	1017	2631	258	1312	3264
159	0738	2011	209	1023	2644	259	1318	3276
0·160	0·0744	0·2024	0·210	0·1029	0·2656	0·260	0·1324	0·3289
161	0749	2036	211	1035	2669	261	1329	3301
162	0754	2049	212	1041	2682	262	1335	3314
163	0760	2062	213	1047	2694	263	1341	3327
164	0766	2074	214	1053	2707	264	1347	3339
165	0772	2087	215	1059	2720	265	1353	3352
166	0777	2100	216	1065	2732	266	1358	3365
167	0782	2112	217	1071	2745	267	1364	3377
168	0788	2125	218	1077	2758	268	1370	3390
169	0794	2138	219	1083	2770	269	1376	3403
0·170	0·0800	0·2150	0.220	0·1089	0·2783	0·270	0·1382	0·3415
171	0805	2163	221	1095	2795	271	1387	3428
172	0810	2176	222	1101	2808	272	1393	3441
173	0816	2188	223	1107	2821	273	1399	3453
174	0822	2201	224	1113	2833	274	1405	3466
175	0828	2214	225	1119	2846	275	1411	3479
176	0833	2226	226	1125	2859	276	1416	3491
177	0838	2239	227	1131	2871	277	1422	3504
178	0844	2252	228	1137	2884	278	1428	3516
179	0850	2264	229	1143	2897	279	1434	3529
0·180	0·0856	0·2277	0·230	0·1149	0·2909	0·280	0·1440	0·3542
181	0861	2289	231	1155	2922	281	1445	3554
182	0866	2302	232	1161	2935	282	1451	3567
183	0872	2315	233	1167	2947	283	1457	3580
184	0878	2327	234	1173	2960	284	1463	3592
185	0884	2340	235	1179	2973	285	1469	3605
186	0889	2353	236	1184	2985	286	1474	3618
187	0894	2365	237	1190	2998	287	1480	3630
188	0900	2378	238	1196	3011	288	1486	3643
189	0906	2391	239	1202	3023	289	1492	3656
0·190	0 0912	0·2403	0·240	0·1208	0·3036	0·290	0.1498	0·3668
191	0917	2416	241	1213	3048	291	1503	3681
192	0923	2429	242	1219	3061	292	1509	3694
193	0929	2441	243	1225	3074	293	1515	3706
194	0935	2454	244	1231	3086	294	1521	3719
195	0941	2467	245	1237	3099	295	1527	3732
196	0946	2479	246	1242	3112	296	1532	3744
197	0952	2492	247	1248	3124	297	1538	3757
198	0958	2505	248	1254	3137	298	1544	3769
199	0964	2517	249	1260	3150	299	1550	3782

des im Safte vorhandenen Invertzuckers ergiebt. — Den Ausdruck $\frac{\text{Invertzucker} \times 100}{\text{Rohrzucker}}$ pflegt man auch als Invertzucker-Koëfficienten zu bezeichnen, und betrachtet ihn als einen wichtigen Vergleichswerth für die Beschaffenheit der verschiedenen Produkte.

Allen diesen Methoden gegenüber bleibt nochmals daran zu erinnern, dass der fälschlich „Glykose" benannte „reducirende Zucker" der Zuckerrohrprodukte niemals einheitlicher Natur ist, sondern ein Gemisch von Glykose, Invertzucker, deren Zersetzungs- und deren Umwandlungsprodukten darstellt; betreffs der mannigfachen Natur und weiteren Veränderlichkeit dieser Produkte sei auf die Arbeiten von Lobry de Bruyn und van Ekenstein verwiesen[1]). Verfahren, die ein konstantes Drehungs- und Reduktionsvermögen des reducirenden Zuckers voraussetzen, können daher, der Natur der Sache nach, niemals für jeden Einzelfall wirklich zutreffende Resultate liefern; es bleibt aber natürlich kein anderes Mittel übrig, als sie trotz dieser Mängel dennoch anzuwenden, und sich mit annähernden und vergleichbaren Ergebnissen zu begnügen.

Weitläufige Arbeiten über die Analyse von Rohrzuckerprodukten, insbesondere von Rohrmelassen, hat Pellet[2]) veröffentlicht. Da sie indessen noch nicht zur Aufstellung allgemein anerkannter Untersuchungsmethoden geführt haben und zum Theil auch sachlich nicht ganz unbestritten geblieben sind, kann hier lediglich auf sie hingewiesen werden.

Nachtrag: Eine ausführliche Beschreibung der von den Chemikern Java's zur Analyse der Produkte aus Zuckerrohr vereinbarten Methoden hat in allerjüngster Zeit Prinsen Geerligs im Bull. Ass. Chim. 1900, Bd. 17, S. 621, und im „Archiv für die Zuckerindustrie Java's", 1899, Bd. 7, S. 759 gegeben; siehe namentlich auch die Titrirmethode zur Invertzuckerbestimmung, S. 784.

---

[1]) Vereinszeitschrift, Bd. 45, S. 909 u. 1090; Bd. 46, S. 669; Bd. 47, S. 1026.

[2]) Bull. Ass. Chim. Bd. 13, 14, 15, 16.

Stärke.

Von

Prof. Dr. C. von Eckenbrecher,

Vorsteher der deutschen Kartoffel-Kultur-Station in Berlin.

Die Fabrikation der Stärke beruht im Wesentlichen auf sehr einfachen und rein mechanischen Operationen. Diese bestehen darin, das Rohmaterial fein zu zerkleinern, um die stärkehaltigen Zellen bloszulegen, aus ihm die Stärke mittels Wassers auszuwaschen, diese absitzen zu lassen und zu trocknen.

Wo die mechanische Zerkleinerung nicht ausreicht, den Inhalt der Zellen für das Auswaschen genügend freizulegen, wie bei den Getreidekörnern, überlässt man die Rohmaterialien entweder einer Gährung, oder man wendet Chemikalien an (ätzende Alkalien und Säuren, namentlich schweflige Säure), um hierdurch eine vollkommnere Aufschliessung zu bewirken.

In der Praxis findet eine regelmässige analytische Kontrolle des Fabrikbetriebes nicht statt, so sehr dies zu wünschen wäre. Man begnügt sich im Allgemeinen damit, die Rohmaterialien auf ihren Stärkegehalt und das fertige Produkt der Handelswaare auf seine Reinheit und den Wassergehalt zu prüfen.

Die Untersuchungen, welche bei der Stärke und der Stärkefabrikation in Betracht kommen, beziehen sich 1. auf das Rohmaterial, 2. auf das Fabrikat, 3. auf die Abfallprodukte, und 4. auf die in der Fabrikation zur Verwendung kommenden Hülfsrohstoffe.

A. Die Untersuchung des Rohmaterials.

In Deutschland wird die Stärke hauptsächlich aus Kartoffeln und Weizen gewonnen, weniger ausgedehnt ist die Fabrikation von Mais- und Reisstärke.

Alle diese Rohstoffe werden für die Zwecke der Fabrikation nur auf ihren Stärkegehalt untersucht, und zwar erfolgt die quantitative Bestimmung der Stärke entweder durch einfaches Auswaschen der Stärke, oder auf chemischem Wege, oder endlich (bei der Kartoffel) durch die Bestimmung des specifischen Gewichtes.

1. Quantitative Bestimmung des Stärkemehls durch Auswaschen des Rohmaterials.

Man weicht eine gewogene Menge des zu untersuchenden Rohmaterials in Wasser ein, zerquetscht dieselbe und wäscht sie, analog der Fabrikation im Grossen, über einem Siebe von feiner Gaze oder indem man sie in ein Tuch einbindet, mit Wasser aus, bis das Waschwasser klar abläuft. Mehl knetet man zu einem Teige an, Kartoffeln werden fein zerrieben. Die Stärke geht in das Waschwasser, aus welchem sie sich leicht absetzt. Sie wird durch wiederholtes Dekantiren mit Wasser ausgewaschen, in ein Schälchen gebracht, getrocknet und gewogen.

Um die Stärkeausbeute der Kartoffeln direkt zu bestimmen, konstruirte Günther[1]) einen Apparat, in welchem mittels einer Reibetrommel eine gewogene Menge Kartoffeln (250 g) zerrieben und ausgewaschen wird. Das die Stärke enthaltende Waschwasser fliesst in einen entsprechend in Grade getheilten Messcylinder, in welchem es 6 Stunden lang ruhig stehen bleibt. In dieser Zeit setzt sich die Stärke ab, und man kann nach der angebrachten Skala ohne Weiteres beurtheilen, wieviel Procent Prima-, Sekunda- und Schlammstärke aus den vorliegenden Kartoffeln gewonnen werden kann.

Genaue Resultate vermag diese rohe Methode des Auswaschens natürlich nicht zu geben; sie gewährt nur ein ungefähres Urtheil über den Gehalt an Stärke. Man findet z. B. von 21 % Stärkemehl in Kartoffeln nur 14—15 %; der Rest bleibt in den vermöge unvollständigen Zerreibens unaufgeschlossenen Zellen und auf dem Siebe zurück.

2. Quantitative Bestimmung des Stärkemehls auf chemischem Wege.

Da es eine exakte Methode zur Bestimmung des Stärkemehls selbst nicht giebt, so muss dieselbe auf indirektem Wege ausgeführt werden. Es geschieht dies indem man die Stärke in Traubenzucker (Dextrose) umwandelt, dessen Menge durch Reduktion einer alkalischen Kupferlösung bestimmt und hieraus den Stärkewerth berechnet.

[1]) Z. Spiritusind. 1884, S. 93.

Zur Umwandlung der Stärke in Dextrose behandelte man nach dem früheren Verfahren die fein gepulverte lufttrockene Substanz direkt mit verdünnten Säuren, namentlich Schwefelsäure oder Salzsäure, doch erhielt man hierdurch stets zu hohe Resultate, weil diese Säuren, besonders die Salzsäure, leicht Cellulose und Pektinstoffe gleichfalls in Dextrose umwandeln. Deshalb war es nothwendig, zunächst das Stärkemehl ohne Anwendung starker Säuren in Lösung zu bringen, und dann erst zu invertiren.

Auch hier fehlt es an einer einheitlichen, durchaus zuverlässigen Bestimmungsmethode.

Um sicher nur Stärke zu erhalten, empfahlen Stumpf und Delbrück, die Substanz mit Wasser unter Druck bei 130—140° C. zu behandeln, wobei sämmtliche Stärke in Lösung geht, die heisse Lösung zu filtriren und diese dann mit Salzsäure in Dextrose zu verwandeln. Dies Verfahren ist aber nach Märckers Beobachtungen nicht zuverlässig, da sich aus der oft langsam filtrirenden Flüssigkeit Stärke unlöslich ausscheidet, und man also nie ganz sicher sein kann, alle Stärke in dem Filtrat zu erhalten.

Die zur Zeit gebräuchlichsten Methoden der Stärkebestimmung sind diejenigen von Reinike, bei welcher die Stärke unter Anwendung von Hochdruck auf die mit Wasser angerührte und mit Milchsäure versetzte Substanz in lösliche Form übergeführt wird, und von Märcker und Morgen, welche darauf beruht, dass die zu untersuchenden, fein gemahlenen Körner oder getrockneten Kartoffeln durch Kochen mit Wasser verkleistert, und die Kohlehydrate durch Zusatz von Malzextrakt in Lösung gebracht werden. Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene Lösung wird mit Salzsäure invertirt, und in ihr der gebildete Zucker mit alkalischer Kupferlösung (Fehling'scher Lösung) entweder gewichtsanalytisch nach Allihn, oder maassanalytisch nach Soxhlet bestimmt. Auf die Ausführung dieser Untersuchungsmethoden kann hier nicht näher eingegangen werden. Wir verweisen bezüglich derselben auf den Abschnitt über Spiritus.

Wohl zu beobachten ist, dass bei der nach den angeführten Methoden ausgeführten Stärkebestimmung immer ausser der Stärke der in den zu untersuchenden Substanzen ursprünglich enhaltene Zucker mitbestimmt und als Stärke berechnet wird, so dass die gefundene Stärkemenge nicht dem wahren Stärkegehalt entspricht, sondern vielmehr den Stärkewerth d. h. die Menge der Alkohol liefernden Kohlehydrate angiebt. Wenn nun auch der auf diese Weise gewonnene Stärkewerth für die Brennerei ziemlich genau ausfällt, so ist dies bezüglich der Stärkefabrikation nicht der Fall, weil für sie der ursprünglich vorhandene Zucker werthlos ist. Deshalb muss man, um den wahren Stärkegehalt zu erfahren, diesen

Gehalt an Zucker besonders feststellen (indem man die zu untersuchende Substanz mit Wasser digerirt, den Auszug invertirt und hierin die Zuckerbestimmung ausführt) und ihn von der bei der Hauptuntersuchung gefundenen Zuckermenge in Abzug bringen, bevor hieraus der Stärkegehalt berechnet wird.

Wichtig erscheint diese Zuckerbestimmung namentlich bei Kartoffeln, die je nach der Reife, nach den Lagerungsverhältnissen und nach der Sorte einen sehr verschiedenen Zuckergehalt aufweisen, der nach Saares Beobachtungen bis 4 % beträgt. Eine besondere, ziemlich umständlich auszuführende Methode der Zuckerbestimmung in Kartoffeln giebt Saare in seiner „Fabrikation der Kartoffelstärke", Verlag von Julius Springer, Berlin 1897, Seite 489.

8. Bestimmung des Stärkegehaltes (Stärkewerthes) durch Ermittelung des specifischen Gewichtes (bei Kartoffeln).

Für den Stärkefabrikanten ist es nicht möglich, immer die mechanische oder die chemische Analyse zur Beurtheilung der zu verarbeitenden Materialien anzuwenden, weil beide zu viel Zeit in Anspruch nehmen. Bei den Körnerfrüchten muss es ihm oft genügen, die Bruchfläche, Maass und Gewicht der Körner in Betracht zu ziehen; für die Kartoffeln aber steht ihm noch eine andere, schnell auszuführende Untersuchungsmethode zur Verfügung, die genügend genaue Resultate ergiebt, nämlich diejenige, welche auf der Bestimmung des specifischen Gewichtes beruht.

Das ziemlich hohe specifische Gewicht des Stärkemehles und der Umstand, dass die Trockensubstanz der Kartoffel zum weitaus grössten Theil aus Stärkemehl besteht, brachte zuerst Berg auf den Gedanken, es müsse zwischen dem specifischen Gewichte und dem Stärkegehalt der Kartoffeln ein bestimmtes Verhältniss bestehen. Er fand seine Vermuthung bestätigt und stellte eine Gleichung auf, durch welche man aus dem ermittelten specifischen Gewichte den Stärkegehalt der Kartoffeln berechnen konnte. Die durch seine Methode erhaltenen Resultate waren aber sehr wenig genau, weil er die seiner Berechnung zu Grunde gelegten Stärkemehlbestimmungen durch einfaches Auswaschen vorgenommen hatte. Später wurde die Methode durch Lüdersdorff, Balling und Holdefleiss, welche die Stärkebestimmungen auf chemischem Wege genauer ausführten, verbessert. Dann waren es Märcker, Behrend und Morgen, welche unter Anwendung der inzwischen vervollkommneten Stärkebestimmungsmethoden die Frage von Neuem einer Bearbeitung unterzogen. Sie untersuchten eine grosse Anzahl verschiedener Kartoffeln (144 Sorten) auf ihren Trockensubstanzgehalt, Stärkegehalt und das specifische Gewicht und berechneten daraus eine Tabelle, indem sie die

mittlere Differenz zwischen Stärkemehl- und Trockensubstanzgehalt, die sich als 5,752 % ergab, zu Grunde legten. Diese Tabelle ist nach Märckers Handbuch der Spiritusfabrikation folgende:

Bestimmung des Procent-Trocken- und Stärkegehaltes der Kartoffeln aus dem specifischen Gewicht nach Behrend, Märcker und Morgen.

Specifisches Gewicht	Trockensubstanz Proc.	Stärkemehl Proc.	Specifisches Gewicht	Trockensubstanz Proc.	Stärkemehl Proc.	Specifisches Gewicht	Trockensubstanz Proc.	Stärkemehl Proc.	Specifisches Gewicht	Trockensubstanz Proc.	Stärkemehl Proc.
1·080	19·7	13·9	1·100	24·0	18·2	1·120	28·3	22·5	1·140	32·5	26·7
081	19·9	14·1	101	24·2	18·4	121	28·5	22·7	141	32·8	27·0
082	20·1	14·3	102	24·4	18·6	122	28·7	22·9	142	33·0	27·2
083	20·3	14·5	103	24·6	18·8	123	28·9	23·1	143	33·2	27·4
084	20·5	14·7	104	24·8	19·0	124	29·1	23·3	144	33·4	27·6
085	20·7	14·9	105	25·0	19·2	125	29·3	23·5	145	33·6	27·8
086	20·9	15·1	106	25·2	19·4	126	29·5	23·7	146	33 8	28·0
087	21·2	15·4	107	25·5	19·7	127	29·8	24·0	147	34·1	28·3
088	21·4	15·6	108	25·7	19·9	128	30·0	24·2	148	34·3	28·5
089	21·6	15·8	109	25·9	20·1	129	30·2	24·4	149	34·5	28·7
1·090	21·8	16·0	1·110	26·1	20·3	1·130	30·4	24·6	1·150	34·7	28·9
091	22.0	16·2	111	26·3	20·5	131	30·6	24·8	151	34·9	29·1
092	22·2	16·4	112	26·5	20·7	132	30·8	25·0	152	35·1	29·3
093	22·4	16·6	113	26·7	20·9	133	31·0	25·2	153	35·4	29·6
094	22·7	16·9	114	26·9	21·1	134	31·3	25·5	154	35·6	29·8
095	22·9	17·1	115	27·2	21.4	135	31·5	25·7	155	35·8	30·0
096	23·1	17·3	116	27·4	21·6	136	31·7	25·9	156	36·0	30·2
097	23·3	17·5	117	27·6	21·8	137	31·9	26·1	157	36·2	30·4
098	23·5	17·7	118	27·8	22·0	138	32·1	26·3	158	36·4	30·6
099	23·7	17·9	119	28·0	22·2	139	32·3	26·5	159	36·6	30·8

Da einerseits in den Kartoffeln immer lufterfüllte Hohlräume in wechselnden Mengen vorkommen, die einen Einfluss auf die Höhe des specifischen Gewichts ausüben, andrerseits die für die Aufstellung obiger Tabelle verwendeten Stärkebestimmungen nach einer keineswegs als vorwurfsfrei anzusehenden Methode ausgeführt wurden, so ist nach Märcker[1]) die Fehlergrenze der Schätzung des Stärkegehalts der Kartoffel nach dem specifischen Gewicht keine kleine, und man darf höchstens hoffen, den Stärkegehalt auf ± 1 % genau danach zu finden; d. h. eine Kartoffel, die nach dem specifischen Gewicht zu 23 % Stärke eingeschätzt wird, kann in Wirklichkeit 22 oder 24 % enthalten, ja man darf sich nicht wundern, wenn in einzelnen Fällen Abweichungen von ± 2 % und gelegentlich sogar darüber vorkommen.

[1]) Handbuch der Spiritusfabrikation. VII. Aufl., S. 114.

Bei der Benutzung der Tabelle, die eigentlich für den Spiritusfabrikanten berechnet ist, muss ferner beobachtet werden, dass die Bestimmung der Stärke nach dem specifischen Gewicht nicht den wahren Stärkegehalt, sondern wiederum nur den sich aus Stärke und anderen Kohlehydraten, namentlich Zucker, zusammensetzenden Stärkewerth angiebt. Deshalb muss der Stärkefabrikant, wenn er von vorstehender Tabelle Gebrauch macht, von dem darin angegebenen Stärkegehalt eine dem durch Bestimmung des specifischen Gewichts mit bestimmten Zucker entsprechende Stärkemenge in Abzug bringen, für welche nach Saare ein Mittelwerth von 1,5 % anzusetzen ist.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts fester Körper kann auf indirektem oder direktem Wege geschehen.

Bei der indirekten Bestimmung wird das specifische Gewicht einer Flüssigkeit demjenigen des festen Körpers gleich gemacht, und dann das specifische Gewicht der Flüssigkeit durch Aräometer oder auf irgend eine andre Weise bestimmt. Auf ihr beruht die Untersuchungsmethode von Kroker. Es wird eine grössere Anzahl Kartoffeln (20 — 30) in ein zum Theil mit Wasser gefülltes, cylindrisches Glas gebracht und von einer koncentrirten Salzlösung unter Umrühren so lange hinzugefügt, bis etwa $^1/_3$ der Kartoffeln zu Boden sinkt, $^1/_3$ in der Flüssigkeit schwimmt und $^1/_3$ an der Oberfläche schwebt. Hierauf bestimmt man das specifische Gewicht der Flüssigkeit, dem also das specifische Gewicht der Kartoffeln entspricht, und liest aus der obigen Tabelle den Stärkegehalt ab. Man kann auch so verfahren, dass man eine Anzahl Gefässe mit Salzlösungen verschiedener Koncentrationen nebeneinander aufstellt, und die zu prüfenden Kartoffeln nacheinander in die verschiedenen Lösungen bringt, bis man die dem specifischen Gewicht der Kartoffeln entsprechende Koncentration findet. Im Ganzen ist diese Methode ziemlich umständlich und sie liefert wenig zuverlässige Resultate.

Zu genaueren Resultaten führt die Bestimmung des specifischen Gewichts auf direktem Wege.

Das specifische Gewicht eines Körpers wird nach der bekannten Formel

$$s = \frac{g}{v}$$

gefunden, indem man das absolute Gewicht (g) desselben durch das Gewicht eines gleichen Volumens Wasser (v) dividirt. Es kommt also bei dieser Bestimmung darauf an, festzustellen, wie viel das einer gewogenen Menge Kartoffeln gleiche Volumen Wasser wiegt.

Dies geschieht nach Stohmann mittels des von ihm konstruirten, in Fig. 59 und 60 abgebildeten Apparates auf folgende Weise: Man füllt einen etwa 3 Liter haltenden Glascylinder unter Anwendung genau

justirter Maassgefässe mit Wasser, bis die von einer über den Cylinder gelegten Brücke herabreichende feine Metallspitze den Wasserspiegel gerade berührt. Wenn man die letzte Wassermenge vorsichtig aus einer graduirten Bürette zufliessen lässt, so hält es nicht schwer, diesen Punkt genau zu treffen. Die Menge des in den Cylinder gelassenen Wassers wird notirt, der Cylinder dann geleert und sorgfältig getrocknet. Hierauf wägt man genau 1000 g Kartoffeln ab, thut sie in den Cylinder und füllt abermals bis zur Nadelspitze mit Wasser auf. Der Wenigerverbrauch an Wasser entspricht dem Volumen des durch die Kartoffeln

Fig. 59.

Fig. 60.

verdrängten Wassers, und die Anzahl der Kubikcentimeter des letzteren drückt das Gewicht desselben in Grammen aus.

Es enthalte z. B. der bis zur Spitze mit Wasser gefüllte

Cylinder leer (ohne Kartoffeln) . . . . . = 2950 ccm
mit 1000 g Kartoffeln . . . . . = 2049 -

so ist das Volumen des durch die Kartoffeln verdrängten Wassers = 901 ccm.

Mithin ist das specifische Gewicht der Kartoffeln $= \frac{1000}{901} = 1{\cdot}109$, und diesem entspricht nach der Tabelle auf Seite 371 ein Stärkewerth von 20,1 %. Wenn die Bestimmung mit Sorgfalt ausgeführt wird, wenn man namentlich darauf achtet, dass die Kartoffeln gut gereinigt sind, und sich an dieselben im Wasser keine Luftblasen ansetzen, so liefert sie sehr genaue Resultate.

Eine andere Bestimmung des specifischen Gewichts beruht bekanntlich auf dem Archimedischen Princip, nach welchem ein Körper in einer Flüssigkeit so viel von seinem Gewicht verliert, als die von ihm verdrängte Flüssigkeitsmenge wiegt. Wägt man also die Kartoffeln erst in Luft und darauf in Wasser, so ist die Differenz der Gewichte, welche angiebt, wieviel die durch das Volumen der Kartoffeln verdrängte Wassermenge wiegt, das Volumgewicht der Kartoffeln, und man findet das specifische Gewicht derselben, wenn man ihr absolutes Gewicht durch das Differenzgewicht (Volumgewicht) dividirt. Es sollen z. B. 5000 g Kartoffeln unter Wasser nur 525 g wiegen, so haben sie von ihrem Gewicht also 5000 — 525 = 4475 g verloren. Sonach ist das specifische Gewicht der Kartoffeln:

$$s = \frac{g}{v} = \frac{5000}{4475} = 1{\cdot}117$$

und der Stärkewerth nach der Tabelle auf S. 371 = 21,8 %.

Um die zu dieser Bestimmung nöthigen Wägungen schnell und sicher ausführen zu können, dienen verschiedene, besonders für diesen Zweck eingerichtete Waagen.

Unter ihnen ist diejenige von Fesca die älteste. Sie zeigt an, wieviel das durch die Kartoffeln verdrängte Wasser wiegt, und aus der ihr beigegebenen Tabelle kann man unmittelbar aus dem Gewichte des verdrängten Wassers den Stärkewerth der Kartoffeln ersehen.

Die später von Hurtzig, Schwarzer und Reimann konstruirten Waagen geben dagegen an, wieviel die Kartoffeln selbst unter Wasser wiegen.

Am weitesten verbreitet ist die in Fig. 61 abgebildete Reimann'sche Kartoffelwaage. Sie ist eine Decimalwaage, die an dem längeren Arm des Waagebalkens eine Gewichtsschale und an dem kürzeren zwei übereinander hängende Drahtkörbe zur Aufnahme der zu prüfenden Kartoffeln trägt, und wird auf dem Bügel des dazu gehörigen Wasserbehälters mittels einer Schraubenmutter befestigt.

Die Bestimmung wird mit dieser Waage folgendermaassen ausgeführt:

Man füllt zunächst den Bottich mit destillirtem Wasser, oder reinem Regenwasser von 14° Réaumur oder 17,5° Celsius so weit an, dass der untere, frei schwebende Korb ganz von demselben bedeckt ist, und stellt dann die Waage vermittelst des oberhalb des Waagebalkens angebrachten Schiebegewichts ein. Hierauf wägt man in dem oberen Korbe genau 5 kg der zu untersuchenden Kartoffeln ab, bringt sie alsdann in den unteren, im Wasser befindlichen Korb und bestimmt ihr Gewicht unter Wasser.

Aus der beigefügten, Märckers Handbuch der Spiritusfabrikation entnommenen Tabelle liest man alsdann den dem Gewicht der Kartoffeln in Wasser entsprechenden Stärkewerth ab. Jedoch müssen natürlich auch hier für die Zwecke der Stärkefabrikation von den angegebenen Zahlen für den Stärkewerth 1,5 % in Abzug gebracht werden.

Bei der Ausführung der Bestimmung dürfen folgende Vorsichtsmaassregeln nicht ausser acht gelassen werden, wenn genaue Resultate erhalten werden sollen.

Fig 61.

1. Das zur Bestimmung verwendete Wasser soll womöglich destillirtes (Kondenswasser) oder Regenwasser sein, da sich aus Brunnenwasser leicht kohlensaurer Kalk abscheidet, der durch Ansetzen an die Ketten und den Korb das Gewicht der letzteren verändern kann.

2. Die Temperatur des Wassers muss 14 ° R. = 17,5 ° C. betragen, da die Tabellen für diese Temperatur ermittelt sind. Auch die Kartoffeln müssen eine gleiche Temperatur haben.

3. Der untere Korb soll vollständig frei schweben und vor dem Wägen der Kartoffeln unter Wasser und nach demselben gleich tief ins Wasser tauchen, weil sonst die Ketten sich bald mehr bald weniger unter Wasser befinden, wodurch natürlich Gewichtsdifferenzen entstehen. Man erreicht dies am sichersten, wenn man den Bottich mit einem Ausflussrohr versieht. Hat man beim Einstellen der Waage den Bottich bis zum Ausflussrohr gefüllt, so fliesst beim Einbringen der Kartoffeln in den unteren Korb das verdrängte Wasser ab, so dass das Niveau des Wassers immer gleich hoch bleibt. Als sehr praktisch hat es sich erwiesen, die Ketten durch zwei Drähte zu ersetzen. Der eine derselben verbindet zwei gegenüberliegende Punkte des Korbrandes und ist in der Mitte mit einer Oese versehen, in welcher der zweite, in einen Haken zum Anhängen endende Draht befestigt wird.

4. Zur Bestimmung sollten möglichst mindestens 5 kg Kartoffeln verwendet werden, da bei der grossen Verschiedenheit auch der unter ganz gleichen Verhältnissen gewachsenen Kartoffeln eine kleinere

Tabelle zur Bestimmung des Stärke- und Trockengehaltes der Kartoffeln nach dem specifischen Gewicht mit Reimann's Waage.

Gewicht der Kartoffeln unter Wasser bei Anwendung von:				Gehalt an Trockensubstanz	Gehalt an Stärkemehl	Gewicht der Kartoffeln unter Wasser bei Anwendung von:				Gehalt an Trockensubstanz	Gehalt an Stärkemehl
2500 g Kartoffeln	7500 g Kartoffeln	10 000 g Kartoffeln	5000 g Kartoffeln	%	%	2500 g Kartoffeln	7500 g Kartoffeln	10 000 g Kartoffeln	5000 g Kartoffeln	%	%
187·5	562·5	750	375	19·7	13·9	267·5	802·5	1070	535	28·3	22·5
190	570	760	380	19·9	14·1	270	810	1080	540	28·5	22·7
192·5	577·5	770	385	20·3	14·5	272·5	817·5	1090	545	28·9	23·1
195	585	780	390	20·5	14·7	275	825	1100	550	29·1	23·3
197·5	592·5	790	395	20·9	15·1	277·5	832·5	1110	555	29·3	23·5
200	600	800	400	21·2	15·4	280	840	1120	560	29·5	23·7
202·5	607·5	810	405	21·4	15·6	282·5	847·5	1130	565	29·8	24·0
205	615	820	410	21·6	15·8	285	855	1140	570	30·2	24·4
207·5	622·5	830	415	22·0	16·2	287·5	862·5	1150	575	30·4	24·6
210	630	840	420	22·2	16·4	290	870	1160	580	30·6	24·8
212·5	637 5	850	425	22·4	16·6	292·5	877·5	1170	585	30·8	25·0
215	645	860	430	22·7	16·9	295	885	1180	590	31·3	25·5
217·5	652·5	870	435	22·9	17·1	297·5	892·5	1190	595	31·5	25·7
220	660	880	440	23·3	17·5	300	900	1200	600	31·7	25·9
222·5	667·5	890	445	23·5	17.7	302·5	907·5	1210	605	32·1	26·3
225	675	900	450	23·7	17·9	305	915	1220	610	32·3	26·5
227·5	682·5	910	455	24·0	18·2	307·5	922·5	1230	615	32·5	26·7
230	690	920	460	24·2	18·4	310	930	1240	620	33·0	27·2
232·5	697·5	930	465	24·4	18·6	312·5	937·5	1250	625	33·2	27·4
235	705	940	470	24·8	19·0	315	945	1260	630	33·4	27·6
237·5	712·5	950	475	25·0	19·2	317·5	952·5	1270	635	33·8	28·0
240	720	960	480	25·2	19·4	320	960	1280	640	34·1	28·3
242·5	727·5	970	485	25·5	19·7	322·5	967·5	1290	645	34·3	28·5
245	735	980	490	25·9	20·1	325	975	1300	650	34·5	28·7
247·5	742·5	990	495	26·1	20·3	327·5	982·5	1310	655	34·9	29·1
250	750	1000	500	26·3	20·5	330	990	1320	660	35·1	29·3
252·5	757·5	1010	505	26·5	20·7	332·5	997	1330	665	35·4	29·6
255	765	1020	510	26·7	20·9	335	1005	1340	670	35·8	30·0
257·5	772·5	1030	515	26·9	21·1	337·5	1012·5	1350	675	36·0	30·2
260	780	1040	520	27·2	21·4	340	1020	1360	680	36·2	30·4
262·5	787·5	1050	525	27·4	21·6	342·5	1027·5	1370	685	36·4	30·6
265	795	1060	530	28·0	22·2						

Menge keinen Anhalt zur Beurtheilung eines grösseren Postens geben würde.

5. Die Kartoffeln müssen sorgfältig gewaschen und mit einer scharfen Bürste gereinigt und hiernach wieder, am besten durch Abreiben mit einem Tuche, abgetrocknet werden.

6. Faule, kranke, unreife, verschrumpfte, stark gekeimte und sonst unnormale Knollen sind von der Bestimmung auszuschliessen, da die Tabellen nur für gesunde Kartoffeln zutreffend sind. Bei trockenfaulen Kartoffeln können die faulen Stellen ausgeschnitten werden. Knollen, die infolge innerer Hohlräume auf dem Wasser schwimmen, dürfen gleichfalls nicht verwendet werden. Hart gefrorene Kartoffeln lässt man nach Saare am besten in angewärmtem Wasser aufthauen, wobei der Schmutz abfällt, wägt sie nass schnell in dem oberen Korb und dann unter Wasser. Nach Abzug von 1 % Stärke erhält man ein genügend genaues Resultat.

7. Die sich an die im Wasser befindlichen Kartoffeln ansetzenden Luftblasen sind durch Schütteln oder ruckweises Auf- und Abbewegen des Korbes zu entfernen. Aendert sich hiernach das Gewicht, so ist das Schütteln fortzusetzen, bis das Gewicht konstant bleibt.

B. Untersuchung der Stärke.

Aus welchen Materialien die Stärke auch immer gewonnen worden ist, sie zeigt stets dieselbe chemische Zusammensetzung, so dass man durch chemische Untersuchung den Ursprung einer Stärke nicht nachweisen kann. Vielfach kommen jedoch in der Handelsstärke Reste der Rohmaterialien vor, aus welchen die Stärke gewonnen wurde, so dass man daraus mittels chemischer Reaktionen erkennen kann, welche Stärke man vor sich hat. Diese Reaktionen werden bei der Prüfung der Stärke weniger angewendet. Sie dienen mehr zur Untersuchung von Mehlen, sind aber im Allgemeinen auch hierbei nicht immer zuverlässig.

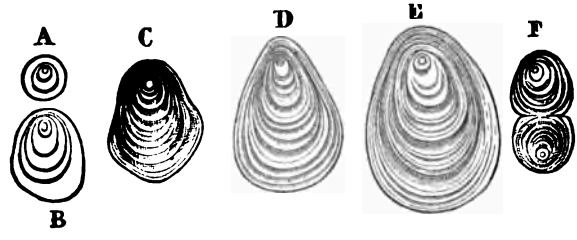
Nur zwei Untersuchungsmethoden mögen hier erwähnt werden, die in der Praxis wohl in Anwendung kommen. Die erste ist die Methode von Böttger[1]), nach welcher man kleberhaltige Stärke neben kleberfreier Stärke (Kartoffelstärke, Arrowroot) erkennen kann. Man erhitzt 1 g Stärke mit 180 ccm Wasser zum Sieden und rührt den Kleister kräftig mit einem Glasstabe um. Enthält die Stärke Kleber, auch nur die geringsten Mengen, so bildet sich ein Schaum, der bestehen bleibt, wenn das Sieden aufhört; enthält sie keinen Kleber, so vergeht er dagegen, sobald das Kochen nachlässt. (Der Klebergehalt kann übrigens auch durch eine Stickstoffbestimmung nachgewiesen werden.) — Die zweite Untersuchungsmethode betrifft die Bestimmung von Arrowroot neben Kartoffelstärke. Es wird 1 Theil Stärke mit 10 Theilen eines Gemisches von 2 Theilen Salzsäure und 1 Theil Wasser 10 Minuten lang geschüttelt; war Arrowroot vorhanden, so lagert sich die Stärke voll-

[1]) Pol. Notizbl. 1869, No. 15.

ständig ab; ist Kartoffelstärke zugegen, so bildet sich eine gallertartige, nach frischen Bohnen riechende Masse.

Die einzig sichere Methode zur Nachweisung der verschiedenen Stärkesorten ist die Prüfung derselben mit Hülfe des Mikroskops. Vermöge der charakteristischen Gestalt und der unterschiedlichen Grösse der Körner einzelner Stärkearten gelingt es bei einiger Uebung leicht, die verschiedenen Stärkemehlsorten zu unterscheiden. Indem wir für ein eingehenderes Studium der mikroskopischen Beschaffenheit der verschiedenen Stärkesorten auf Nägeli's „die Stärkekörner", auf J. Wiesner, „technische Mikroskopie", und auf die Arbeit über „Stärke" von A. Tschirch in der „Real-Encyklopädie der gesammten Pharmacie" verweisen, lassen wir hier eine aus Märcker's Handbuch der Spiritusfabrikation entlehnte, durch Abbildungen illustrirte Beschreibung nur der am häufigsten vorkommenden Stärkearten nach J. Wiesner folgen.

Fig. 62.



Vergr. 300 Mal. Kartoffelstärke. A—E einfache Stärkekörner; A junges unentwickeltes Korn; B—E entwickelte Körner; F zusammengesetztes Korn.

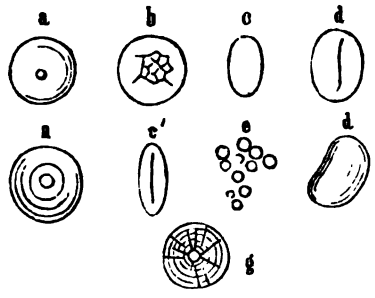
1. Die Stärkekörner der Kartoffel sind eiförmig, im Querschnitt kreisrund, oft regelmässig konturirt. Nur die noch jungen, unentwickelten, noch keinen ausgeprägten Schichtenbau besitzenden Körner sind kugelig. Der Kern ist excentrisch und liegt beinahe immer am schmalen Kornende. Die ebenfalls excentrischen Schichten sind zahlreich und meist deutlich ausgeprägt; einige von ihnen treten stets mit auffälliger Schärfe hervor (Fig. 62).

2. Die Stärkekörner von Roggen, Weizen und Gerste zeigen eine so grosse Uebereinstimmung unter einander, dass sie nur auf Grund der sorgfältigsten mikroskopischen Messungen von einander zu unterscheiden sind; dagegen haben sie ein so ausgedrücktes gemeinsames Gepräge, dass sie mit Leichtigkeit von allen anderen Stärkesorten zu unterscheiden sind. Die Körner sind von zweierlei Grösse; man findet grosse und kleine Körner, ohne dass jedoch solche von mittlerer Grösse vorhanden wären. Die grossen Körner sind von linsenförmiger, die kleinen von kugeliger, manchmal polyedrischer Gestalt. Sie sind

entweder ungeschichtet, oder zeigen nur wenige Schichten und lassen selten direkt einen Kern erkennen; wohl aber wird der Ort des Kernes häufig durch einen oder einige weniger schwach erscheinende Risse angedeutet. Die kleinen Körner erscheinen stets ungeschichtet; an Stelle des Kernes steht meist eine lufterfüllte Höhle. (Fig. 63).

Zur Unterscheidung der drei Stärkemehlarten dieser Gruppe führt Wiesner an, dass sich die kleinen Stärkekörner der Gerste beim Liegen im Wasser fast durchweg in einer Molekularbewegung befinden (durcheinander wirbelnd), von denen des Weizens hingegen nur ein Theil, nämlich jene, die dem unteren Grössenwerthe 0,0022 mm nahe kommen. In der Weizen- und Roggenstärke kommen ziemlich gleiche Mengen kleiner Körner auf eine gewisse Menge grösserer, in der Gerstenstärke

Fig. 63.



Vergr. 300 Mal. Weizenstärke. a—d grosse, e kleine Körner; a b von der Fläche, c c' von der Seite gesehene Körner; b Korn mit netzförmigen Eindrücken, von den kleinen Körnern herrührend, c' d' Körner mit spaltenförmigen, durch den Kern durchgehenden Rissen.

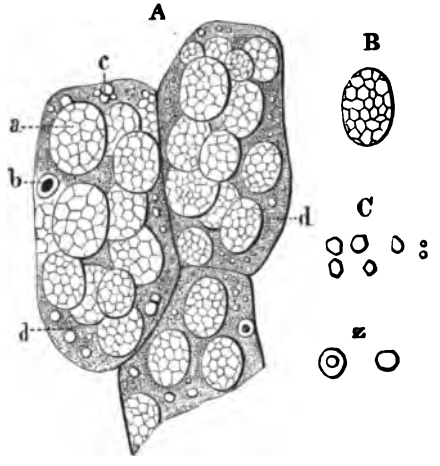
ist die Menge der kleinen Körner eine relativ grössere. Wiesner nimmt jedoch Anstand hierüber Zahlen zu geben.

3. Die Haferstärke besteht zum Theil aus zusammengesetzten Körnern; in der Mehrzahl sind 20—70 Theilkörner (nach Nägeli selbst bis zu 300) zu einem ellipsoiden Konglomerat verbunden. Jedes Theilkorn ist polyedrisch, meist unregelmässig drei- bis sechseckig. Die einfachen Körner unterscheiden sich deutlich von den Theilkörnern; sie haben eine runde oder tonnenförmige, niemals polyedrische Gestalt, da sie nie Bruchkörner sind. (Fig. 64).

4. Die Reisstärke besteht ebenfalls aus zusammengesetzten und einfachen Körnern (Fig. 65). Die zusammengesetzten Körner bestehen aus 2 bis 100 Theilkörnern. Jedes Theilkorn ist polygonal begrenzt, meist fünf- oder sechseckig, hin und wieder dreiseitig und führt an Stelle des Kerns eine grosse polygonale, manchmal sternförmige Höhle. Die einfachen Stärkekörner der Reisstärke sind von Theilkörnern der zusammengesetzten Körner in keinerlei Weise zu unterscheiden. In den

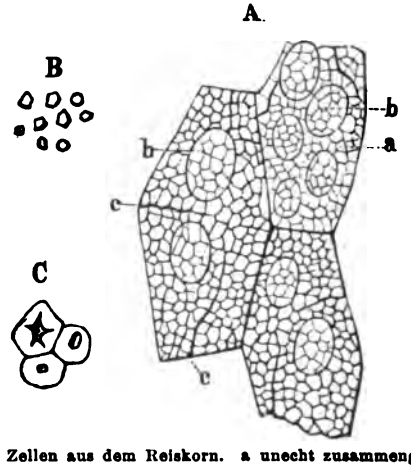
Zellen liegen die einfachen Körner dicht gedrängt neben einander, den von den zusammengesetzten Stärkekörnern freigelassenen Raum dicht

Fig. 64.



Vergr. 300 Mal. A stärkeführende Zelle aus dem Sameneiweiss des Hafers, a echt zusammengesetztes Stärkekorn, b c einfache Stärkekörner, d Protoplasmareste. B zusammengesetztes Korn. C Theilkörner. Z einfache Körner. C und Z etwas stärker vergrössert.

Fig. 65.



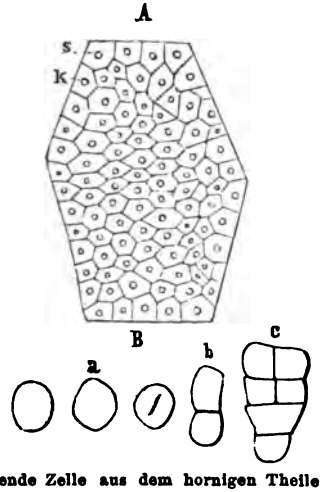
Vergr. A, B 300 Mal. A Zellen aus dem Reiskorn. a unecht zusammengesetzter Stärke, b echt zusammengesetztes Stärkekorn, c Risse durch Eintrocknung des Gewebes hervorgerufen. B einzelne Körner von a und b. C dieselben stärker vergrössert.

erfüllend, und bilden so unecht zusammengesetzte Körnergruppen, die beim Zerfallen Bruchkörner geben.

5. Die Stärkekörner des Mais sind einfache, zusammengesetzte

oder Bruchkörner. Im äusseren hornigen Theile des Maiskornes liegen die Körner dicht gedrängt neben einander, zu unechten Körnern verbunden. Im inneren, mehligen Theile ist die Mehrzahl der Körner einfach; einige wenige sind echt zusammengesetzt und bestehen dann aus 2—7 Theilkörnern. Die einfachen Körner sind rund und zwar kugelig oder ellipsoidisch, die Bruch- und zusammengesetzten Körner hingegen gerade und polyedrisch abgeplattet, sonst stimmen alle Körner im Bau überein. Die meisten Stärkekörner zeigen einen Kern; die trockenen sind von radialen, vom Kern ausgehenden Rissen durchsetzt. Schichten sind im unveränderten Korne nur hin und wieder zu sehen (Nägeli). Wiesner sah dieselben nicht (Fig. 66).

Fig. 66.



Vergr. 300 Mal. A stärkeführende Zelle aus dem hornigen Theile des Maiskornes. s einzelnes Stärkekorn, k Kern. B a einfache, b und c echt zusammengesetzte Stärkekörner aus dem mehligen Theile des Maiskornes.

Für die Bestimmung der im Handel vorkommenden Stärkesorten mögen ausserdem besonders empfohlen werden die für diesen Zweck zusammengestellten Tabellen über Form und Grössenverhältnisse der verschiedenen Stärkearten von A. Tschirch (in der oben erwähnten Arbeit) und von August Vogl, wie sie in L. v. Wagners Stärkefabrikation mitgetheilt werden.

Die Grösse der Körner wird entweder mittels des Mikrometers bestimmt oder nach der sehr sicheren Wägungsmethode von Schön. Man verfährt nach derselben wie folgt: Es wird eine kleine Menge trockenen Stärkemehls unter das Mikroskop gebracht, und die Vergrösserung so eingerichtet, dass 20 Körnchen im Gesichtspunkte wahrgenommen werden. Die Umrisse derselben zeichnet man mittels eines Zeichenapparates auf

Papier, dann verschiebt man den Objektträger, um eine neue Anzahl von Stärkekörnern abzuzeichnen und wiederholt dies bis man 100 Bilder hat; diese werden mit der Scheere sorgfältig ausgeschnitten, gewogen, und das Gewicht durch 100 dividirt. Man hat dann das Mittelgewicht eines Stärkebildes. Ausserdem wägt man ein kreisrundes Stück desselben Papiers von bekanntem Durchmesser und kann nun den Durchmesser eines Papierstärkebildes und, wenn man die Vergrösserung in Rechnung zieht, den Durchmesser des Stärkekorns bestimmen.

Ueber die Grössenverhältnisse der Stärkekörner wird von Märcker nach Wiesner's Angaben folgende Zusammenstellung gegeben:

	Kleine Körner		Grosse Körner	
	Grenzwerthe	Häufigster Werth	Grenzwerthe	Häufigster Werth
Gerste	0·0016—0·0064	0·0046 mm	0·0108—0·0328	0·0203 mm
Weizen	0·0022—0·0082	0·0022 -	0·0111—0·0410	0·0282 -
Roggen	0·0022—0·0090	0·0063 -	0·0144—0·0475	0·0369 -

	Einzelne Körner		Zusammengesetzte Körner	
Kartoffeln	0·060 —0·100	0·070 mm	—	—
Hafer	0·003 —0·011	0·008 -	0·014 —0·054	0·031 mm
Reis	0·003 —0·007	0·005 -	0·018 —0·036	0·022 -
Mais	0·0072—0·0325	0·020 -	—	0·047 -

Ausserdem wurde im Laboratorium des Vereins der Spiritusfabrikanten in Deutschland gefunden, als:

Mittlerer Durchm. der Küstriner Stärke B.K.M.F. . . . = 0,0355 mm
- - - Primastärke (Genthin) . . . . . = 0,0328 -
- - - Prima-Abfallstärke (Genthin) . . = 0,0210 -
- - - Sekundastärke (Genthin) . . . . = 0,0169 -
- - - bei der Gewinnung der Sekundastärke von der letzten Fluthe . . = 0,0125 -
- - - und von den Aussenbassins auf die Wiesen fortschwimmenden Körner . = 0,0080 -

Die Bestimmung des Wassergehaltes der Stärke.

Der Wassergehalt der Stärke ist ein sehr verschiedener. Es enthält die mechanisch von Wasser befreite Kartoffelstärke, die „grüne" Stärke noch etwa 48 — 53 % Wasser. Gute Handelsstärke darf nicht mehr als 20 % Wasser enthalten. Deshalb ist eine direkte Bestimmung des Wassergehaltes nothwendig.

Die sicherste Methode der Wassergehaltsbestimmung ist die, dass man 10 g Stärke in einem verschliessbaren Glasgefäss abwägt, sie erst

eine Stunde bei 40 — 50° C. (ein sofortiges Erhitzen über 60° würde Verkleisterung hervorrufen) und dann 4 Stunden bei genau 120° C. trocknet, im Exsikkator erkalten lässt und wieder wägt. Der Gewichtsverlust giebt mit 10 multiplicirt den Wassergehalt der Stärke in Procenten an. Nach Bondonneau sollen durch Säuren, welche infolge von Gährung oder durch Zusatz bei der Fabrikation in die Stärke gelangt sind, bei dieser Wasserbestimmung Fehler von 2—3 % vorkommen, indem sich beim Trocknen Zucker bildet, welcher $^1/_{10}$ seines Gewichtes an Wasser zurückhält. Dagegen stellte Saare[1]) fest, dass selbst ein Gehalt von 0,1 % Schwefelsäure, wie ihn die Handelsstärke nie haben darf, die Wasserbestimmung nicht beeinträchtigt. Es wird zwar Zucker gebildet, aber in so geringer Menge, dass die von ihm zurückgehaltene Wassermenge nicht in Betracht kommt. Da aber die Zuckerbildung durch den von Bondonneau empfohlenen Zusatz von Ammoniak keineswegs gehindert wird, so ist derselbe unnütz, um so mehr als er die Trocknung um viele Stunden verzögert.

Da diese absolut beste und sicherste Methode der Wasserbestimmung für die Praxis zu viel Zeit in Anspruch nimmt, so hat man andere Methoden ersonnen, welche es gestatten, den Wassergehalt möglichst schnell mit einer für die Technik genügenden Genauigkeit zu bestimmen.

Die Methode von Scheibler[2]) beruht auf der Beobachtung, dass bei einer Mischung von 1 Theil Stärke mit 11,4 % Wassergehalt mit 2 Theilen Alkohol von 90 Volumprocent (spec. Gew. = 0,8339) beide Substanzen unverändert bleiben, während feuchtere Stärke an Alkohol Wasser abgiebt, trocknere dem Alkohol Wasser entzieht.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 41,7 g Stärke in ein mit Glasstopfen zu verschliessendes Glas gewogen und mit 100 ccm Alkohol von 90° Tr. übergossen. Unter öfterem Nachschütteln lässt man dasselbe 1 Stunde stehen, filtrirt durch ein trockenes Filter und bestimmt das specifische Gewicht des Filtrats. Den Wassergehalt der Stärke liest man alsdann in der von Scheibler berechneten nachstehenden Tabelle ab.

Scheibler hat auch ein Aräometer konstruirt, an welchem man den Wassergehalt direkt ablesen kann.

---

[1]) Z. Spiritusind. 1884, S. 595.
[2]) Dingl, 192, 504.

Wassergehalt des Stärkemehles %	Grade Tralles	Spec. Gewicht des Alkohols	Wassergehalt des Stärkemehles %	Grade Tralles	Spec. Gewicht des Alkohols	Wassergehalt des Stärkemehles %	Grade Tralles	Spec. Gewicht des Alkohols
0	93·3	0·8226	22	86·4	0·8455	44	79·7	0·8643
1	93·1	0·8234	23	86·1	0·8465	45	79·5	0·8651
2	92·9	0·8243	24	85 8	0·8474	46	79·2	0·8658
3	92·6	0·8253	25	85·5	0·8484	47	78·9	0 8665
4	92·3	0·8262	26	85·2	0·8493	48	78·6	0·8673
5	92·0	0·8271	27	84·9	0·8502	49	78·4	0·8680
6	91·7	0·8281	28	84·6	0·8511	50	78·1	0 8688
7	91·4	0·8291	29	84·3	0·8520	51	77·8	0·8695
8	91·2	0·8300	30	84·0	0·8529	52	77·5	0·8703
9	90·9	0·8311	31	83·7	0·8538	53	77·3	0·8710
10	90·5	0·8323	32	83·4	0·8547	54	77·1	0·8716
11	90·1	0·8335	33	83·1	0·8555	55	76·8	0·8723
12	89·8	0·8346	34	82·8	0·8563	56	76·5	0·8731
13	89·5	0·8358	35	82·5	0·8571	57	76·3	0·8738
14	89·1	0·8370	36	82·2	0·8579	58	76 0	0·8745
15	88 7	0 8382	37	81·9	0·8587	59	75·7	0·8753
16	88·3	0·8394	38	81·6	0·8595	60	75·4	0·8760
17	88·0	0·8405	39	81·3	0·8603	61	75·2	0·8767
18	87·7	0·8416	40	80·9	0·8612	62	74·9	0·8775
19	87·4	0·8426	41	80·6	0·8620	63	74·6	0·8783
20	87·1	0·8436	42	80·3	0·8627	64	74·3	0·8791
21	86·7	0·8446	43	80·0	0·8635	65	74·0	0·8798

Die Wasserbestimmungsmethode von Saare[1]).

Nach Saares Untersuchungen ist das specifische Gewicht der absolut trockenen Stärke immer gleich 1,65 d. h. 1 ccm Stärke = 1,65 g. Wenn aber 1,65 g Stärke einen Raum von 1 ccm einnehmen, so nehmen 100 g Stärke den Raum von $\frac{100}{1,65} = 60,60$ ccm ein. Füllt man nun 100 g trockener Stärke in einen 250 ccm fassenden Messkolben, so gebraucht man, um bis zur Marke aufzufüllen, 250—60,60 ccm oder 189,40 ccm oder g Wasser, und der Inhalt des Kolbens wiegt dann 289,40 g. Nimmt man aber an, dass die Stärke nicht trocken ist, sondern 20 % Wasser enthält, so würden, da in 100 g 80 g trockener Stärke sind, welche einen Raum von $\frac{80}{1,65} = 48,5$ ccm einnehmen, die 100 g zu prüfender Stärke

[1]) Saare, Fabrikation der Kartoffelstärke, S. 509.

einen Raum von 48,5 + 20 ccm = 68,5 ccm ausfüllen. Man würde also, um bis zur Marke aufzufüllen, 250 — 68,50 = 181,5 ccm oder g Wasser brauchen, und der Inhalt des Kolbens würde nun 100 g + 181,5 g = 281,5 g wiegen; daraus folgt, dass das Gewicht des Kolbens um so geringer sein wird, je grösser der Wassergehalt ist.

Die Bestimmung wird folgendermaassen ausgeführt. 100 g Stärke werden in einer Porzellanschale abgewogen, mit destillirtem Wasser zu einer Milch angerührt und in einen 250 ccm fassenden Kolben von bekanntem Gewicht gespült, dann wird bei 17,5° C. bis zur Marke aufgefüllt und der Kolben gewogen. Von dem Gewicht wird das des Kolbens abgezogen und der dem nun erhaltenen Gewicht entsprechende Stärkegehalt aus der folgenden Tabelle von Saare abgelesen.

Gefundenes Gewicht g	Wassergehalt der Stärke %	Gefundenes Gewicht g	Wassergehalt der Stärke %	Gefundenes Gewicht g	Wassergehalt der Stärke %	Gefundenes Gewicht g	Wassergehalt der Stärke %
289·40	0	283·10	16	277·20	31	271·25	46
289·00	1	282·70	17	276·80	32	270·90	47
288·60	2	282·30	18	276·40	33	270·50	48
288·20	3	281·90	19	276·00	34	270·10	49
287·80	4	281·50	20	275·60	35	269 70	50
287·40	5	281·10	21	275·20	36	269·30	51
287·05	6	280·75	22	274·80	37	268·90	52
286·65	7	280·35	23	274·40	38	268·50	53
286·25	8	279 95	24	274·05	39	268·10	54
285·85	9	279·55	25	273·65	40	267·75	55
285·45	10	279·15	26	273·25	41	267·35	56
285·05	11	278·75	27	272·85	42	266·95	57
284·65	12	278·35	28	272·45	43	266 55	58
284·25	13	277·95	29	272·05	44	266·15	59
283·90	14	277·60	30	271·65	45	265·75	60
283·50	15						

Die auf diese Weise ausgeführte Bestimmung giebt auf halbe Procente richtige Resultate. Genauer werden dieselben noch, wenn man den Kolben nach dem ungefähren Auffüllen $^1/_2$ Stunde in einem grösseren Gefäss mit Wasser von 14° R. stehen lässt, und erst dann bis zur Marke auffüllt. Die Methode ist nur für die Untersuchung von Kartoffelstärke verwendbar.

Erwähnt werden mag endlich noch die von Bloch[1]) angegebene, mittels des von ihm konstruirten Apparates, des Fekulometers, aus-

[1]) Dingl, 211, 397.

zuführende Bestimmungsmethode, die ebenfalls, wie dies der Name schon andeutet (fécule = Kartoffelstärke), nur für Kartoffelstärke berechnet ist. Sie basirt auf der Annahme, dass 10 g absolut trockener Stärke mit Wasser aufgerührt nach dem Absitzen immer den gleichen Raum von 17,567 ccm einnehmen. Enthält also die Stärke Wasser, so werden 10 g nicht mehr so viel Wasser aufnehmen, also einen entsprechend kleineren Raum nach dem Absitzen ausfüllen. Das Fekulometer liefert nach Bondonneau bei Stärke von guter Beschaffenheit gute Resultate, dagegen sehr schlechte, unzuverlässige bei Stärke, welche in Gährung gekommen ist oder Verunreinigungen enthält. Nach Saare[1]) ist das Grundprincip, auf welchem der Apparat aufgebaut ist, falsch, da das Volumen, welches absolut trockene Stärke mit Wasser gemischt einnimmt, nicht immer gleich ist, sondern dies von der Grösse der Körner abhängt. Ausserdem müssen schon geringe Verunreinigungen ein verschiedenes Absitzen der Stärke verursachen. Bei Primastärke giebt das Instrument in der Regel 3 bis 4 % Wasser zu viel an, bei Stärke mit viel Stippen und verkleisterten Stärkekörnern viel zu wenig; es ist deshalb zur Untersuchung ungeeignet und nicht zu empfehlen.

Prüfung der Stärke auf Säure.

Man prüft die Stärke auf Säuregehalt, indem man auf die glatt gestrichene Stärkeprobe 1 bis 3 Tröpfchen einer auf Bordeauxweinfarbe verdünnten gereinigten, neutralen Lakmuslösung bringt. Wird die Stärke zartblau oder dunkelviolett, so ist sie säurefrei, wird sie weinroth, so ist sie sauer und wird sie ziegelroth, so ist sie stark sauer.

Zur Bestimmung der Säure werden nach Saare 25 g Stärke mit 25—30 ccm Wasser zu einem dicken Brei angerührt und unter starkem Umrühren mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge (1 ccm = 0,004 g SO_3) titrirt. Die Endreaktion ist erreicht, wenn ein Tropfen der Stärkemilch auf mehrfach gefaltetes Filtrirpapier aufgetragen, durch Lakmuslösung nicht mehr roth gefärbt wird. Als Kontrolle dient eine zu ebenso dicker Stärkemilch angerührte, neutral reagirende Stärkeprobe. Wurde beispielsweise bei 25 g Stärke 1,8 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge verbraucht, so sind für 100 g = 7,2 ccm erforderlich. Je nachdem für 100 g Stärke bis 5, bis 8 oder über 8 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge verbraucht werden, ist die Stärke „zart sauer", „sauer" oder „stark sauer".

[1]) Z. Spiritusindustrie 1883, S. 898.

Bestimmung der Klebfähigkeit der Stärke.

Je höher die relative Kleisterzähigkeit ist, um so grösser ist die Klebfähigkeit der Stärke. Um die Kleisterzähigkeit zu prüfen, bestimmen Brown und Heron[1]) das Gewicht, welches erforderlich ist, um eine dünne Glasplatte in einen aus 3 g Stärke und 100 ccm Wasser hergestellten Kleister einsinken zu lassen. Dafert[2]) stellt die Zeit fest, welche eine gewisse Kleistermenge von bestimmter Koncentration braucht, um aus einer Kapillarröhre auszufliessen. Thomson[3]) beurtheilt die Zähigkeit nach der Tiefe, bis zu welcher ein aus einer Höhe von 30 cm fallen gelassener Fallkörper in den Kleister eindringt.

Eine mehr praktische Prüfung wird von Schreib[4]) angegeben. Die Stärke wird mit Wasser angerührt zu einer Milch und über einem gewöhnlichen Bunsenbrenner unter stetigem Umrühren fertig gekocht. Sobald der Kleister durchsichtig wird und gleich darauf anfängt aufzuschäumen, entfernt man ihn vom Feuer und rührt noch einige Zeit gut um. Das Kochen darf nicht über eine Minute dauern. Auf diese Art erhielt Schreib sehr gut vergleichbare Resultate. Bei Anwendung von 4 g Stärke auf 50 ccm Wasser soll eine normale Stärke einen nach dem Erkalten festen Kleister geben, der nicht aus dem Schälchen ausfliesst.

Untersuchung auf Verunreinigungen und Verfälschungen des Stärkemehls.

Die Verunreinigungen des Stärkemehls bestehen meist aus Sand oder sogenannten Stippen, welche herrühren von Kohlenstaub, Russ, Staub, Resten von Kartoffelschalen, Pilzmycel, abgestorbenen Algen, Holztheilchen, Fäden von Säcken etc., die Verfälschungen in dem Zusatz einer billigeren Stärkeart zu einer feineren, selten wohl in der Beimischung von Gyps, Kreide und Schwerspath.

Zur Untersuchung auf Verunreinigungen verascht man entweder eine gewogene Menge Stärke, oder man löst sie und prüft den Rückstand. Die Lösung kann entweder, wenn es sich um unlösliche Mineralsubstanzen handelt (Sand) durch Erwärmen mit koncentrirter Salpetersäure erfolgen, oder durch Anwendung eines Malzauszuges nach Verkleisterung der Stärke.

---

[1]) Liebig, Ann. Bd. 199, S. 165.
[2]) Landw. Jahrb. 1896, S. 259.
[3]) Dingl, Bd. 261, S. 88.
[4]) Kalender f. landw. Gewerbe 1899 nach Z. f. angew. Chem. 1888, S. 694.

Um die Art der Stippen festzustellen, betrachtet man den nach dem Verzuckern bleibenden Rückstand etwa bei 300facher Vergrösserung unter dem Mikroskop.

Um die Anzahl der Stippen zu bestimmen, verfährt man nach Saare wie folgt: Eine Probe der Stärke wird auf Papier ausgebreitet und glatt ausgestrichen. Dann legt man eine kleine Glasplatte von bekanntem Flächeninhalt (z. B. einen Objektträger) auf und zählt die darunter liegenden Stippen, mischt durch, wiederholt die Zählungen mehrmals und nimmt den Durchschnitt. Die Stippenzahl wird dann auf 1 qdcm Fläche umgerechnet.

Die Verfälschungen durch Zusatz von fein gepulverten Mineralsubstanzen sind in dem Rückstand der gelösten Stärke leicht zu erkennen. Um Verfälschungen durch Beimengung einer billigeren Stärkeart festzustellen, bedient man sich am besten des Mikroskops.

C. Die Untersuchung der Abfallprodukte.

Die Abfallprodukte bestehen aus den Rückständen, welche als Futtermittel verwendet werden (Pülpe), und dem Waschwasser, welches theilweise zur Düngung benutzt wird, oft aber auch unbenutzt wegfliesst. Die Untersuchung dieser Produkte auf ihren Nähr- und Düngerwerth gehört nicht hierher. Da aber wegen mangelhafter Leistungsfähigkeit der Sieb- und Auswaschvorrichtungen auswaschbare Stärke mit in die Pülpe übergeht, und bei schlechter Zerkleinerung durch Reibe und Mahlgang oder bei unvollkommener Aufschliessung auf anderem Wege häufig grössere Mengen von Stärke in den nicht zerrissenen oder unvollständig aufgeschlossenen Zellen als gebundene Stärke aufgespeichert bleiben, so ist eine öftere Untersuchung der Pülpe auf Stärke zur Kontrolle der Ausbeute in der Stärkefabrikation durchaus nöthig.

Zur Untersuchung wird 1 kg Pülpe mit einer grossen Menge Wasser durch ein Rosshaarsieb ausgewaschen, das ablaufende Wasser durch feinste Seidengaze gegossen, und die sich aus demselben absetzende Stärke auf einem Filter gesammelt, erst bei 50°, dann bei 120° C. getrocknet und gewogen. Der vollständig ausgewaschene Pülpenrückstand wird getrocknet, und in einem Theil der lufttrockenen Substanz die absolute Trockensubstanz durch etwa vierstündiges Trocknen bei 100 bis 105° C. und nach einer der angeführten Methoden die darin noch enthaltene Stärke bestimmt. Die Gesammttrockensubstanz setzt sich zusammen aus dem gefundenen Trockensubstanzgehalt der ausgewaschenen Pülpe und der gefundenen auswaschbaren Stärke, die Gesammtstärke aus der durch die Analyse gefundenen gebundenen Stärke und der aus-

gewaschenen Stärke. Die Berechnung wird nach folgendem, Saares „die Fabrikation der Kartoffelstärke" entlehntem Beispiel ausgeführt:

Aus 1000 g Pülpe wurden = 1,9540 g auswaschbare Stärke = 0,195 % erhalten. Die ausgewaschene Pülpe wog lufttrocken 198,9 g = 19,89 %. Es enthielten 100 g frische Pülpe = 19,89 g lufttrockene Substanz und 100 g lufttrockene Substanz = 84,36 g absolute Trockensubstanz. Die frische Pülpe enthielt demnach $\frac{19{,}89 \times 84{,}36}{100} = 16{,}78\,\%$ völlig ausgewaschene, wasserfreie Pülpe und 16,78 + 0,195 = 16,975 % absolute Trockensubstanz. Ferner wurden in 3 g der lufttrockenen ausgewaschenen Pülpe 52,0 % Stärke gefunden. In der wasserfreien Substanz sind also $\frac{52{,}5 \times 100}{84{,}36} = 62{,}23\,\%$, und in der frischen Pülpe $\frac{62{,}23 \times 16{,}78}{100} =$ 10,44 % gebundener Stärke enthalten.

Der Procentgehalt der Pülpetrockensubstanz an gebundener Stärke soll im Allgemeinen 60 % nicht übersteigen, derjenige der Gesammtstärke höchstens 5 % an auswaschbarer Stärke betragen.

D. Die Untersuchung der bei der Stärkefabrikation zur Verwendung kommenden Hilfsrohstoffe.

Hier kommt hauptsächlich das zur Fabrikation benutzte Wasser in Betracht. Dasselbe muss farblos, geruchlos und frei von darin suspendirten Stoffen, auch möglichst frei von Eisenoxydulsalzen sein. Es darf ferner keine Fäulnisserscheinungen aufweisen und auch nicht zu hart sein. Auf alle diese Eigenschaften hin ist demnach ein Wasser, welches in der Stärkefabrikation benutzt werden soll, vor seiner Verwendung zu prüfen. Was die Ausführung der betreffenden Untersuchung anlangt, so giebt hierüber das Kapitel über „Wasseruntersuchung" Auskunft. Ebenso muss bezüglich der Prüfung der noch etwa zur Verwendung kommenden Chemikalien, Aetzalkalien, Soda, Salzsäure, schweflige Säure, auf ihre Reinheit auf die die Untersuchung dieser Stoffe behandelnden Abschnitte dieses Buches verwiesen werden.

Spiritus[1]).

Von

Dr. A. Ebertz in Hohenheim.

I. Untersuchung des Wassers.

Geprüft wird auf Aussehen, Geruch, Geschmack und Reaktion.

Qualitativ wird nachgewiesen: Ammoniak, salpetrige Säure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlor und Schwefelwasserstoff.

Die quantitative Bestimmung erstreckt sich auf: Trockensubstanz, Glührückstand, Kalk, Magnesia, Härte, Oxydirbarkeit.

Chloride und Sulfate werden auch nicht selten quantitativ bestimmt, die übrigen Stoffe nur in besonderen Fällen.

Im Uebrigen verweisen wir auf die Untersuchung des Wassers in Band I (S. 704 u. 759).

Die mikroskopische Untersuchung[2]) erstreckt sich auf die Prüfung eines etwa vorhandenen Bodensatzes. Sie hat die für verunreinigtes Wasser charakteristische niedere Fauna und Flora und ferner das Vorhandensein organischer Reste zu berücksichtigen.

In der Brennerei kann jedes Wasser Verwendung finden, sofern es keine gährungsschädlichen Stoffe anorganischer oder organischer Natur enthält und frei von solchen Organismen ist, welche Gährung und Fäulniss erregen können. Das Wasser, welches in der Rektifikation zum Verdünnen des Weingeistes benutzt wird, soll von besonderer Reinheit sein.

---

[1]) Bei Bearbeitung dieses Kapitels wurde folgende Litteratur benutzt: Bauer, Gährungstechnische Untersuchungsmethoden; Bücheler, Branntweinindustrie und Leitfaden für den landwirthsch. Brennereibetrieb; Durst, Presshefefabrikation; Märcker, Handbuch der Spiritusindustrie; Post, Chem.-techn. Analyse; Zeitschrift für Spiritusindustrie.

[2]) Als Leitfaden ist zu empfehlen: C. Mez, Mikroskopische Wasseranalyse. Verl. Springer.

II. Untersuchung der Rohmaterialien.

A. Stärkemehlhaltige Stoffe.

a) Bestimmung des Stärkemehls[1]).

1. Durch Inversion mit Salzsäure. Da eine einwandfreie Methode zur direckten Bestimmung des Stärkemehls bis jetzt nicht besteht, ist man genöthigt, dasselbe durch Säuren in Dextrose überzuführen. Die zur Inversion geeignetste Säure ist die Salzsäure, deren Anwendung Märcker und Morgen wie folgt empfehlen:

3 g Stärkemehl werden mit 200 ccm Wasser verkleistert und mit 15 ccm Salzsäure von 1,125 spec. Gew. 2 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Zur Verhinderung der Wasserverdunstung genügt es, auf die Kochflaschen ein 0,5—1,0 m langes Glasrohr zu setzen. Nach dem Erkalten neutralisirt man die Salzsäure mit Kalilauge so weit, dass noch schwach sauere Reaktion vorhanden, und füllt auf 500 ccm auf. In 25 ccm dieser Lösung bestimmt man die Dextrose nach S. 429.

9 Theile Stärke entsprechen theoretisch 10 Theilen Dextrose, und wäre zur Umrechnung der gefundenen Dextrose in Stärke demnach der Faktor 0,9 zu benutzen. Da die aus stärkemehlhaltigen Materialien gewonnene Stärke kein chemisch reiner Körper ist, wird der Dextrosewerth derselben zu niedrig gefunden und ist zur Umrechnung der Dextrose auf Stärkesubstanz nicht der Faktor 0,9, sondern ein etwas höherer zu verwenden. Märcker schlägt den Faktor 0,932 vor, als Mittel der von Sachse, Soxhlet, Ost, Lintner und Anderen ermittelten Zahlen. Dieser Faktor findet nur dann Anwendung, wenn es sich um Bestimmung der wirklichen Stärkesubstanz handelt; kommen dagegen bei der Untersuchung die für die Brennerei ausnutzbaren gährungsfähigen Stoffe in Betracht, so ist der theoretische Faktor 0,9 zu verwenden.

Die Bestimmung der Stärke durch direkte Inversion ist nur möglich, wenn es sich um spelzenfreies Stärkemehl handelt. Bei Körnerfrüchten und Kartoffeln kann diese Methode keine Anwendung finden, da durch die Einwirkung der Säure nicht allein die Stärke, sondern auch Cellulose und andere Kohlehydrate in reducirende Substanzen umgewandelt werden. Die Resultate würden deshalb viel zu hoch ausfallen und für die Praxis gänzlich unbrauchbar sein. Es kommen hier nachfolgend beschriebene Bestimmungsmethoden in Betracht, welche den Verhältnissen der Praxis möglichst Rechnung zu tragen suchen. Bei

[1]) Vgl. auch das Kapitel „Stärke“ in diesem Bande S. 367 ff. Bezügl. der weiter vorgeschlagenen Bestimmungsmethoden verweisen wir auf Märckers Handbuch und Bauers Untersuchungsmethoden.

diesen Methoden werden neben der Stärke auch in den Materialien eventuell vorhandene Dextrine und Zuckerarten mit bestimmt; indessen sind die damit erhaltenen Resultate auch nicht einwandsfrei, da durch das nöthige Kochen und mehr noch durch Anwendung von Hochdruck Pentosane in Lösung gehen, welche durch die nachfolgende Inversion in reducirende aber nicht gährungsfähige Pentosen umgewandelt werden.

2. Bestimmung unter Anwendung der Diastase. Für Verhältnisse, bei welchen die Materialien nicht unter Hochdruck gedämpft werden, für Presshefefabriken, Kornbranntweinbrennereien und Brennereien, welche nach dem alten Verfahren arbeiten, ist folgende von Märcker angegebene Methode anzuwenden:

3 g des fein zermahlenen Materials werden mit 100 ccm Wasser ½ Stunde gekocht, auf 65° C. abgekühlt und mit 10 ccm Normalmalzextrakt (100 g Malz auf 1 l Wasser) versetzt, etwa 2 Stunden bei 65° C. gehalten, dann nochmals ½ Stunde gekocht, wieder auf 65° C. abgekühlt und nochmals etwa ½ Stunde mit 10 ccm Malzextrakt bei 65° C. gehalten, dann aufgekocht, abgekühlt und auf 250 ccm aufgefüllt. 200 ccm des Filtrats werden mit 15 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,125 invertirt, fast neutralisirt, auf 500 ccm gebracht und davon 25 ccm zur Zuckerbestimmung verwendet. Das Reduktionsvermögen des benutzten Malzextrakts ist festzustellen und in Rechnung zu bringen.

3. Bestimmung unter Mitwirkung des Hochdrucks (Reinke). Das neue Brennereiverfahren benutzt zur Aufschliessung der stärkehaltigen Materialien den Hochdruck, welcher Substanzen, die bei dem alten Verfahren nicht in Betracht kamen, in gährungsfähige Stoffe umwandelt. Diesen Verhältnissen sucht das Reinke'sche Verfahren Rechnung zu tragen, doch giebt es aus den bereits erwähnten Gründen etwas zu hohe Resultate[1]).

Die Ausführung der Untersuchung gestaltet sich folgendermaassen:

3 g der fein gepulverten Substanz werden im Metallbecher des Soxhlet'schen Dampftopfes mit 25 ccm 1%-iger Milchsäure und 30 ccm Wasser angerührt und zugedeckt im Dampftopf 2½ Stunden auf 3½ Atm. erhitzt (in Ermangelung eines Dampftopfes bedient man sich der Lintner'schen Druckflasche), dann mit 50 ccm heissen Wassers versetzt, nach dem Erkalten auf 250 ccm aufgefüllt und nach etwa ½ stündigem Stehen und öfterem Umschütteln filtrirt. 200 ccm des Filtrats werden mit 15 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1,125) 3 Stunden lang im kochenden Wasserbad invertirt, fast neutralisirt, auf 500 ccm aufgefüllt und 25 ccm davon zur Zuckerbestimmung benutzt.

Märcker schlägt zur Bestimmung der nutzbaren Kohlehydrate

---

[1]) Märcker zieht auch hier die Diastasemethode vor.

in stärkehaltigen Materialien eine Diastase-Gährungsmethode vor, nach welcher die Materialien entsprechend den Verhältnissen der Praxis behandelt und die erhaltenen Maischen mit Reinzuchthefe vergohren werden sollen. Die Methode ist aber noch nicht genügend ausgearbeitet, um für die Untersuchung von Rohmaterialien sichere Resultate zu geben.

4. Vorbereitung der Materialien. Die **Kartoffeln** werden zur Stärkebestimmung nach einem der oben beschriebenen Verfahren in folgender Weise vorbereitet: 1 kg einer guten Durchschnittsprobe wird in Scheiben zerschnitten, an der Luft getrocknet und auf einer Mühle grob zerkleinert. Eine Durchschnittsprobe dieser Substanz, in welcher eine Wasserbestimmung vorzunehmen ist, wird staubfein gemahlen. Zur staubfreien Zerkleinerung, welche zur Erlangung richtiger Resultate durchaus nöthig ist, wird die nach Märckers Angaben vom Mechaniker Dreefs in Halle konstruirte Mühle benutzt (die Mahlung auf gewöhnlichen Laboratoriumsmühlen genügt nicht). 3 g der Feinsubstanz, deren Wassergehalt nochmals festzustellen ist, dienen zur Stärkebestimmung. Die gewonnenen Analysenergebnisse sind auf die ursprüngliche Substanz umzurechnen.

Für technische Zwecke hinreichend genau lässt sich der Stärkegehalt der Kartoffeln aus ihrem specifischen Gewicht bestimmen. Die Ausführung dieser Bestimmung findet sich im Kapitel „Stärke" beschrieben (S. 370).

Für **Getreidearten** (Mais, Dari, Gerste, Roggen etc.) gestaltet sich die Ausführung der Stärkebestimmung auf chemischem Wege im Allgemeinen in derselben Weise wie bei Kartoffeln. Eine genügend vorgetrocknete Durchschnittsprobe wird auf der Dreefs'schen Mühle staubfein zerkleinert und nach einer der angegebenen Methoden weiterbehandelt. Eine vorherige Entfettung des Feinmehls im Soxhlet'schen Extraktionsapparat ist bei Mais empfehlenswerth.

Bei **Abfällen der Stärkefabrikation** orientirt man sich durch die mikroskopische Prüfung über den Grad der Verunreinigung durch andere Stoffe. Ist dieselbe sehr gering, so genügt eine Wasserbestimmung. Die Substanz wird zu diesem Zweck bei 50° C. eine Stunde lang vorgetrocknet, dann allmählich auf 120° C. erhitzt, bei welcher Temperatur noch 4 Stunden getrocknet wird.

Ist die Verunreinigung stärker, so ist eine Stärkebestimmung nöthig, welche nach der Diastasemethode auszuführen ist. Verwendet werden 5 g Substanz.

β) Bestimmung sonstiger Bestandtheile.

Die sonstigen Bestandtheile der Kartoffeln haben für die Spiritusfabrikation nur einen untergeordneten Werth und unterliegen nicht der Bestimmung.

Eine Bestimmung der Stickstoffsubstanzen im Getreide, besonders im Malzgetreide, ist dagegen oft wünschenswerth. Es genügt hier in weitaus den meisten Fällen eine Bestimmung des Gesammtstickstoffs nach Kjeldahl. Betreffs Trennung der Stickstoffverbindungen verweisen wir auf das Kapitel „Futtermittel“ (Bd. II, S. 440).

B. Zuckerhaltige Rohmaterialien.

1. Zuckerrüben.

Die Bestimmung des Zuckers geschieht nach der Stammer'schen Methode durch Polarisation (vergl. Kapitel „Zucker“ S. 275).

2. Melasse.

a) Bestimmung des Zuckers.

Durch die allgemein gebräuchliche Spindelung mit dem Baumé'schen Aräometer lässt sich der Zuckergehalt der Melassen nur höchst ungenau bestimmen, da die letzteren ausserdem organische Nichtzuckerstoffe und Salze in sehr wechselnder Menge enthalten. 1 Grad Baumé entspricht 1,76 Graden des Balling'schen Saccharometers.

Auch die Polarisation (vergl. „Zucker“ S. 270, 275, 335), sowie die Bestimmung des Gesammtzuckers mit Fehling'scher Lösung nach vorhergegangener Inversion (S. 288 u. f.) geben keine zuverlässigen Zahlen. Für die Zwecke der Spiritusfabrikation eignet sich am besten die Bestimmung des Zuckers durch die alkoholische Gährung. Gestattet diese Methode auch keinen Rückschluss auf die Art und die Mengenverhältnisse der in den Melassen enthaltenen Zucker, so giebt sie doch Aufschluss über die zu erwartende Alkoholausbeute und ermöglicht zugleich ein Urtheil über die Gährfähigkeit der Melassen.

Zu dieser Bestimmung wiegt man nach Bauer 50 g Melasse ab, löst im 200 ccm-Kolben, setzt zur Neutralisation die vorher bestimmte Menge Normalschwefelsäure im Ueberschuss von 4 ccm zu und füllt bis zur Marke auf. In einem 500 ccm fassenden, mit Gährverschluss versehenen Kolben wird hierauf die Melasse mit 2 g guter Presshefe, oder besser mit Reinzuchthefe, bei Zimmertemperatur der Gährung überlassen. Bauer benutzt anstatt des Hayduck'schen Gährverschlusses einen von ihm angegebenen Apparat (Z. f. angew. Chem. 1888, I). Den Verlauf der Gährung kontrollirt man durch tägliche Wägung des Kolbens. Findet eine Gewichtsabnahme nicht mehr statt, so wird zur Entfernung der Kohlensäure Luft durch den Apparat gesogen und sodann nochmals gewogen. Die Differenz von Anfangs- und Endgewicht des Apparats entspricht der entwickelten Kohlensäure. 49,05 Gewichtstheile Kohlensäure entsprechen 100 g Rohrzucker.

Zur Bestimmung der Ausbeute wird sodann die vergorene Flüssigkeit in einen Destillirkolben gebracht, mit 100 ccm Wasser nachgespült und unter Benutzung eines 200 ccm Kolbens als Vorlage der Destillation unterworfen. Das Destillat wird nach gründlichem Mischen bei 15° C. auf die Marke eingestellt und sein specifisches Gewicht bestimmt. Zur Ermittelung des entsprechenden Alkoholgehalts dient die Tabelle von K. Windisch[1]).

Durch die mikroskopische Prüfung der Hefe vor der Destillation lässt sich erkennen, ob gährungsschädliche Stoffe vorhanden waren; die Hefezellen sollen vollständig intakt (vergl. Abschnitt „Hefe") aus der Gährung hervorgegangen sein.

β) Prüfung auf Gährfähigkeit.

Die Schwergährigkeit, eine bei Melassen häufig zu beobachtende Erscheinung, ist nach den Untersuchungen von Märcker und Neale auf das Vorhandensein flüchtiger Fettsäuren, seltener salpetriger Säure, zurückzuführen. In freiem Zustand sind diese Säuren starke Hefengifte und wirken schon in sehr geringer Menge schädigend auf Vermehrungsfähigkeit und Gährkraft der Hefe ein.

Hat man durch die Gährprobe die Schwergährigkeit einer Melasse konstatirt, so verfährt man zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren nach Bauer folgendermaassen:

50 g Melasse werden mit 200 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von 10 ccm koncentrirter Schwefelsäure der Destillation unterworfen, bis 100 ccm übergegangen sind. (Die Destillation darf nicht weiter getrieben werden, da sich später durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Lävulose Ameisensäure bildet.)

Das Destillat wird mit Barytwasser im geringen Ueberschuss versetzt und der Ueberschuss von Baryt durch Einleiten von Kohlensäure in der Wärme gefällt. Nachdem noch aufgekocht wurde, wird abfiltrirt. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand zuletzt im Platintiegel bei 130° C. getrocknet und gewogen. Hierauf wird der Rückstand zur Zerstörung der organischen Substanz geglüht, bis er völlig weiss geworden ist. Nach Anfeuchten mit kohlensaurem Ammon und nochmaligem gelinden Glühen wird er als Bariumkarbonat gewogen. Die gefundene Menge $BaCO_3$ wird auf Ba umgerechnet und von der ersten Wägung abgezogen. Die Differenz entspricht der Menge der organischen Säuren.

Im Destillat lässt sich die Buttersäure durch den Geruch, die Ameisensäure durch alkalische Silberlösung und die salpetrige Säure durch Jodkaliumstärkelösung nachweisen.

---

[1]) K. Windisch, Tafel zur Ermittelung des Alkoholgehaltes von Alkohol-Wassermischungen etc. Verl. Springer. Vgl. im Kapitel „Wein".

Um den schädigenden Einfluss eines zu grossen Säureüberschusses bei der Destillation zu vermeiden, neutralisirt Märcker die Melasse genau und fügt dann noch pro Liter 5 ccm 20 %-iger Schwefelsäure zu. Nach entsprechender Verdünnung der Melasse wird $^3/_4$ des Volumens unter kräftigem Kochen abdestillirt und das Destillat weiter behandelt, wie oben angegeben[1]).

Der Gehalt der Melassen an flüchtigen Säuren soll nach Neale 0,5 % nicht übersteigen.

In Melassen, welche grössere Mengen Salpeter enthalten, kann durch eine von Bakterien hervorgerufene Reduktionsgährung salpetrige Säure gebildet werden, wodurch die Gährung unterdrückt oder doch wesentlich geschädigt wird. Die Bestimmung der Salpetersäure in den Melassen erfolgt nach den Verfahren von Ulsch oder Schlösing (Bd. I, S. 275 u. 281). Durch Ausfällen der Bakterien mittels Eiweiss oder Tannin konnte Effront die Schwergährigkeit solcher Melassen heben.

C. Seltenere Rohstoffe.

In seltener zur Verwendung gelangenden stärkehaltigen Materialien wird die Stärkebestimmung in gleicher Weise ausgeführt, wie für Kartoffeln und Körnerfrüchte angegeben. Bei zuckerhaltigen Stoffen (Sorghumstengel, Zuckerrohrreste, Rosinen) kann man entweder den Extraktgehalt angeben, oder auch die Zuckerarten nach den bekannten Methoden (Rohrzucker nach erfolgter Inversion) bestimmen. Führen die Materialien Stärke und Zucker (Bataten), so erfolgt die Vorbereitung des Materials zur Untersuchung wie bei der Kartoffel. Die feingepulverte Substanz wird mit heissem Wasser extrahirt. In dem unlöslichen Theil bestimmt man die Stärke wie in den stärkehaltigen Stoffen; die mit Salzsäure invertirte Lösung dient zur Bestimmung des Dextrosewerths des Zuckers.

Die Topinamburknolle enthält ausser Lävulose noch ein in heissem Wasser leicht lösliches Kohlehydrat, das Inulin, welches durch Inversion mit verdünnter Salzsäure in Lävulose übergeführt und als solche bestimmt wird.

Am zweckmässigsten ist es, seltenere Stoffe auf ihre Verwendbarkeit zur Spiritusfabrikation in der Weise zu prüfen, dass man durch einen Gährversuch direkt die Alkoholausbeute bestimmt, welche sich aus ihnen gewinnen lässt. 50 g des fein zerriebenen Materials werden

[1]) Nach Ansicht des Ref. lassen beide Methoden kaum eine einigermaassen genaue Bestimmung der flüchtigen Säuren zu; indessen dürften die damit erhaltenen Resultate für technische Zwecke ausreichen.

mit ca. 300 ccm Wasser gekocht und dann bei 60° C. mit 50 ccm eines kalt bereiteten Grünmalzauszugs (1 : 5) verzuckert. Eine Wiederholung der Operationen des Kochens und Verzuckerns ist zweckmässig (vergl. „Diastasemethode" S. 392). Nach der Verzuckerung wird auf 65° C. erwärmt, dann abgekühlt und auf 500 ccm aufgefüllt. Unter Zusatz von 5 g Presshefe wird bei 30° C. vergoren, bis Gewichtsabnahme des Gährgefässes nicht mehr stattfindet und zur Bestimmung des Alkohols destillirt. Der aus dem verwendeten Malzauszug sich bildende Alkohol wird durch einen Gährversuch bestimmt und in Abrechnung gebracht.

III. Untersuchung der zur Malzbereitung dienenden Materialien (speciell der Gerste) und des Malzes.

a) Getreide.

Ausschlaggebend für den Werth der Gerste als Mälzungsmaterial für Brennereizwecke ist die Diastasemenge, welche sie beim Keimungsvorgange bildet. Die Ermittelung der Keimfähigkeit ist demnach eine der wichtigsten Prüfungen für die Beurtheilung der Mälzereigerste. Nicht gekeimte Körner bedingen nicht nur einen Verlust an Diastase, sondern werden auch Veranlassung zur Entwicklung keimungs- und gährungsschädlicher Organismen.

Die Ausführung der Keimfähigkeitsbestimmung findet sich im Kapitel „Bier" beschrieben. Die Keimfähigkeit ist gut, wenn sie 95 % und darüber, mittelmässig, wenn sie 90—95 %, gering, wenn sie 80—90 % und schlecht, wenn sie weniger als 80 % beträgt.

Des Weiteren sind folgende Prüfungen des Malzgetreides vorzunehmen:

*1. **Beurtheilung des Geruchs und des Aussehens.*** Der Geruch soll frisch, strohartig, nicht dumpf oder moderig sein. Schlecht geerntete Gerste, welche an den braunspitzigen, oft mit Schimmelanflug bedeckten und ausgewachsenen Körnern zu erkennen ist, besitzt eine mangelhafte Keimfähigkeit, welche sich durch längeres Lagern noch verschlechtert.

*2. **Ermittelung der Korngrösse*** durch Sortiren mittels Sieben von entsprechender Maschenweite. Ungleichkörnige Gerste besitzt verschiedene Quellreife und zeigt ungleichmässiges Wachsthum.

*3. **Bestimmung der Reinheit*** durch Aussuchen der Unkrautsamen, sowie der zerschlagenen Körner, welche Veranlassung zur Schimmelbildung geben.

*4. **Mikroskopische Prüfung*** auf Schimmelpilze und andere keimungs- und gährungsschädliche Organismen. Solche Organismen

kommen auf jeder normalen Gerste vor; nur ihr übermässiges Vorhandensein ist zu beanstanden.

5. Bestimmung des Volumgewichts (Hektolitergewicht). In Benutzung sind: die sogenannte Reichswaage (allein aichfähig), die Getreidewaage von Greiner und der Getreideprüfer von Brauer. Leichte Gersten von 62 — 65 kg hl-Gewicht sind für Brennereizwecke am geeignetsten, weil dieselben infolge ihres höheren Stickstoffgehalts im Allgemeinen diastasereichere Malze geben als die schwereren.

6. Bestimmung der Feuchtigkeit. Frisch geerntete, feuchte Gerste keimt schlecht. Die zum Mälzen verwendete Gerste soll einen Feuchtigkeitsgehalt von 12 bis höchstens 14 % besitzen.

7. Bestimmung des Stickstoffs nach der Kjeldahl'schen Methode (vgl. die Angaben unter 5).

8. Säurebestimmung, auszuführen wie bei Grünmalz.

Andere Merkmale einer guten Gerste, die Feinschaligkeit, die mehlige Beschaffenheit des Korns, die helle Farbe u. s. w., auf welche der Brauer ein grosses Gewicht legt, sind für die Beurtheilung der Brennereigerste von untergeordneter Bedeutung.

Durch die Ausführung einer Probemälzung erlangt man den sichersten Aufschluss über die Brauchbarkeit einer Gerste für Mälzereizwecke.

b) Grünmalz.

Um die Verwendbarkeit und Güte des Grünmalzes festzustellen, wird man sich bei einiger Uebung in den meisten Fällen mit einer Beurtheilung desselben nach äusseren Merkmalen begnügen können.

Gutes Grünmalz muss frei von Schmutz und Schimmel sein und soll einen angenehmen, gurkenartigen, nicht moderigen oder säuerlichen Geruch besitzen.

Die Blattkeime sollen bei gleichmässiger, kräftiger Entwicklung die anderthalb- bis zweifache Kornlänge erreichen. Die Wurzelkeime sollen die doppelte bis $2^1/_2$fache Kornlänge haben und frisch und glänzend, nicht welk erscheinen.

Abhängig von der genügenden Entwicklung der Blatt- und Wurzelkeime ist die gute Auflösung des Malzes, welche daran erkenntlich ist, dass das Endosperm eine mehlige, leicht zerreibliche Masse bildet, die speckige Stellen nicht mehr aufweist.

Fremde Samen und ungekeimte Körner sollen wenig vorkommen; zertretene und in den Wurzeln verfilzte Körner, welche die Schimmelbildung begünstigen, sollen fehlen.

1. Bestimmung der verflüssigenden und verzuckernden Kraft des Malzes. Von allen Untersuchungen des Grün- und Darrmalzes ist diese die wichtigste. Von Effront ist zur Bestimmung des Fermen-

tativvermögens nachfolgend beschriebenes Verfahren ausgearbeitet worden, welches Bücheler[1]) zur bequemeren Ausführung in einigen Punkten modificirte.

Bestimmung der verzuckernden Kraft. Bereitung des Malzextrakts. 6 g Malz (Grünmalz zerquetscht, Darrmalz geschroten) werden mit 100 ccm Wasser eine Stunde lang bei 60° C. im Wasserbad digerirt, dann abgekühlt und filtrirt. Das Filtrat dient zur Bestimmung der verzuckernden und verflüssigenden Kraft.

Ausführung der Bestimmung. 2 g Effront'scher löslicher Stärke[2]) werden durch Aufkochen zu 100 ccm Wasser gelöst (die Lösung ist immer frisch zu bereiten), davon 50 ccm mit 107,5 ccm Wasser verdünnt und hierzu 2,5 ccm des Malzauszugs gesetzt. Hierauf wird eine Stunde lang im Wasserbad bei 60° C. verzuckert, sodann rasch zum Kochen erhitzt und wieder abgekühlt.

Man giebt nun in die Reagensgläser des Reischauer'schen Sterns je 2 ccm Fehling'sche Lösung und hierzu verschiedene Mengen der verzuckerten Lösung (3, 4, 5, 6 ccm u. s. f.), worauf der Stern 10 Minuten lang in ein kochendes Wasserbad gestellt wird. Man sucht alsdann das Gläschen aus, in welchem die Kupferlösung eben entfärbt ist und setzt einen neuen Versuch mit engeren Intervallen von 0,25 zu 0,25 ccm an. Die zur Reduktion von 2 ccm Fehling'scher Lösung erforderliche Anzahl Kubikcentimeter der mit Malzextrakt behandelten Stärkelösung bezeichnet Effront als Verzuckerungszahl des betreffenden Malzes.

Bücheler giebt für Gerstengrünmalze folgende Verzuckerungszahlen an:

4— 5 ccm	vorzügliches Malz,
6— 7 ccm	gutes Malz,
7— 9 ccm	mangelhaftes Malz,
9—12 ccm	schlechtes Malz.

Brennereidarrmalze liefern, entsprechend ihrem sehr niederen Wassergehalt, noch etwas bessere Verzuckerungszahlen. Solche von 3.5 — 3,8 sind häufig, 4 — 5 ccm bezeichnet noch ein gutes Darrmalz, während Verzuckerungswerthe von 6 und 7 ccm schon ungenügend sind.

Bestimmung der verflüssigenden Kraft. Zu dieser Bestimmung wird Hoffmann'sche Reisstärke verwendet, welche mit dem

[1]) Leitfaden für den Landwirtsch. Brennereibetrieb, S. 252.

[2]) Die Effront'sche lösliche Kartoffelstärke (1 kg kostet 14 Mark!) sowie der Reisstärketypus Effronts sind zu beziehen von Dr. H. König & Co., Chemische Fabrik, Leipzig. Es kann auch die Lintner'sche lösliche Stärke verwendet werden.

Effront'schen Reisstärketypus einzustellen ist. Die Stärke reagirt mehr oder weniger alkalisch und muss durch Zusatz einer festzustellenden Menge $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure in der Weise mit dem Stärketypus in Uebereinstimmung gebracht werden, dass die Resultate gleich ausfallen. Der Effront'sche Stärketypus erfordert den Zusatz von 3,8 ccm $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure auf 40 g Stärke.

40 g der eingestellten Stärke werden mit etwas Wasser verrieben und quantitativ in einen 100 ccm-Kolben gespült, welcher bis zur Marke aufgefüllt wird. Von der durch Schütteln gut gemischten Stärkemilch misst man je 5 ccm in 6 nummerirte Reagensgläser ab und giebt in jedes eine bestimmte Menge des obigen Malzinfuses (1 ccm, 1,5 ccm, 2 ccm etc.).

In einem Wasserbad werden inzwischen 6 gleichnummerirte Reagensgläser mit je 14 ccm destillirten Wassers auf 80° C. erwärmt. Alsdann bringt man der Reihe nach ein Glas nach dem anderen auf offener Flamme zum Kochen, giesst in das kochende Wasser das in der Nummer korrespondirende Glas, welches den Malzauszug mit der Stärke enthält, spült mit 1 ccm Wasser nach und rührt mit einem Glasstab gut um. Die so beschickten Gläser werden sofort in das 80° C. warme Wasserbad zurückgebracht und 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Nach Ablauf dieser Zeit nimmt man wieder ein Reagensglas nach dem anderen heraus, rührt mit dem Glasstab nochmals gut durch, stellt sie 5 — 10 Minuten lang in kochendes Wasser, kühlt rasch auf 15° C. ab und konstatirt durch langsames Ausgiessen der einzelnen Gläser den Verflüssigungsgrad. Wenn der Inhalt eines Glases leicht ausfliesst, ohne Knollen zu enthalten, so geben die in diesem Glas enthaltenen Kubikcentimeter Malzextraktlösung die dem Malze zukommende Verflüssigungszahl an.

Normal entwickelte Grün- und Darrmalze haben meist ein Verflüssigungsvermögen von 2 — 2,5 ccm, ganz lang gewachsene Schwelkmalze und vorsichtig gedarrte Malze bisweilen ein solches von 1—1,5 ccm. Werden bei Grünmalz 3,5 — 4 ccm verbraucht, so liegt schon ein Malz von zweifelhafter Beschaffenheit vor.

Die Fermentativkraft des Malzes setzt sich zusammen aus der verflüssigenden und verzuckernden Kraft. Grünmalze, welche gut verflüssigen und verzuckern, werden daher immer eine gute Vergährung der Maische gewährleisten; Malze mit zweifelhafter Verflüssigungskraft werden nur dann eine befriedigende Gährung geben, wenn sie ein hohes Verzuckerungsvermögen besitzen.

Beim Darrmalz wird durch das Darren das Verflüssigungsvermögen sehr wenig, dagegen das Verzuckerungsvermögen sehr stark geschädigt, so dass ein Darrmalz von 1,5 ccm Verflüssigung nur dann als gutes zu

bezeichnen ist, wenn es gleichzeitig ein Verzuckerungsvermögen von 4—5 ccm besitzt.

2. Bestimmung der Säure. Die Höhe des Säuregehaltes eines Malzes ist nicht nur abhängig von der Qualität der Gerste, sondern sie wird nicht zum wenigsten durch die Art und Weise der Verarbeitung der letzteren beeinflusst. So besitzen wir in der Kenntnis des Säuregehaltes einen nicht zu unterschätzenden Faktor für die Beurtheilung der Mälzereiarbeit. Ein anormaler Säuregehalt kann zurückzuführen sein auf zu langes Weichen und nicht genügendes Wechseln des Weichwassers, auf Unreinlichkeit der Tenne, auf nachlässiges Wenden und Führen des Malzhaufens bei zu hoher Temperatur.

Da in den angezogenen Fällen der Säurezuwachs hauptsächlich auf die Thätigkeit von Mikroorganismen zurückzuführen ist, kann die mikroskopische Prüfung (auch der Geruch) des Malzes schon einen deutlichen Hinweis auf eine anormale Säuerung bieten.

Zur Bestimmung des Säuregehaltes werden nach Prior 50 g fein zerquetschtes Grünmalz mit 250 ccm Chloroformwasser (erhalten durch Schütteln von destilliertem Wasser mit einem Ueberschuss von Chloroform und Abgiessen von dem letzteren) während 14 Stunden bei Zimmertemperatur digerirt. Alsdann wird filtrirt und in 50 ccm des wässrigen Auszugs durch Titration mit $^1/_{10}$ Normallauge unter Verwendung von rothem Phenolphtaleïn als Tüpfelindikator die Gesammtacidität bestimmt.

Dieses Reagens wird durch eine Spur Säure und primäre Phosphate sofort entfärbt, während es gegen sekundäre Phosphate sehr unempfindlich ist. Das rothe Phenolphtaleïn, das jedesmal frisch zu bereiten ist, wird durch Zusatz von 10—12 Tropfen der Luck'schen alkoholischen Phenolphtaleïnlösung (1 Th. Phenolphtaleïn in 30 Th. Weingeist von 90 Vol.-%) gelöst) und 0,2 ccm $^1/_{10}$ Normallauge zu 20 ccm kohlensäurefreiem Wasser erhalten. Zur Prüfung der Flüssigkeit wird auf eine mit napfförmigen Vertiefungen versehene Porzellanplatte mit einem Glasstab ein Tropfen des Indikators gebracht und ein gleich grosser Tropfen der Flüssigkeit zugesetzt. Tritt Entfärbung ein, so ist die Neutralisation der Säuren noch nicht beendet, man muss also noch mehr Lauge zur Flüssigkeit geben. Die Neutralisation ist als beendet zu betrachten, wenn ein Tropfen des Indikators mit 2 Tropfen der neutralisirten Flüssigkeit versetzt, noch eine deutliche Rothfärbung aufweist. Die Acidität ist auf Trockensubstanz zu berechnen und kann in Gewichtsprocenten Milchsäure oder in ccm Normalalkali angegeben werden.

Prior fand für normale Grünmalze folgende Säurezahlen, berechnet auf 100 g Trockensubstanz und ausgedrückt in $^1/_{10}$ ccm Normalalkali:

Grünmalz aus	
Taubergerste:	Böhm. Gerste:
66,48 ccm	62,35 ccm
Nach dem Abschwelken:	
82,31 ccm	70,91 ccm

3. Wasserbestimmung. Eine gut gemischte Durchschnittsprobe des Malzes wird mittels eines Wiegemessers, wie es in der Küche Verwendung findet, ganz fein zerschnitten. Hierauf wird die zur Analyse bestimmte Menge zwischen 2 grossen Uhrgläsern genau abgewogen und in einem evakuirten Exsikkator über Schwefelsäure vorgetrocknet. Nach 1—2tägigem Verweilen im Exsikkator wird das Malz in einem Trockenschranke, dessen Temperatur jedoch während der ersten Stunden 50° C. nicht überschreiten darf, bei 100—105° C. von dem Reste seiner Feuchtigkeit befreit, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen.

Die Bestimmung des Extraktgehaltes wird nach der für Darrmalz angegebenen Methode vorgenommen, doch ist dieselbe für die Beurtheilung des Malzes ohne Belang.

Die stickstoffhaltigen Substanzen werden, wenn nöthig, nach den bekannten Methoden bestimmt.

c) Darrmalz.

Die Untersuchung des Darrmalzes, welches in der Presshefefabrikation Verwendung findet, erfolgt nach den im Kapitel „Bier“ und im Abschnitt „Grünmalz“ angegebenen Methoden. Zur Bestimmung gelangen: Fermentativvermögen, Extrakt, Wasser, Säure, Proteïn.

Für Brennereizwecke sollen die Malze sehr licht abgedarrt sein (Pilsener Typus) und einen hohen Proteïn- und Diastasegehalt besitzen. Der Extraktgehalt ist durchschnittlich niedriger als bei Brauereimalzen und beträgt etwa nur 68—74 % in der Trockensubstanz. Der Wassergehalt soll 6 % nicht übersteigen.

Im Uebrigen soll das Malz gute Auflösung besitzen, frei von Schimmel und anderen Verunreinigungen sein und möglichst wenig nicht gekeimte und beschädigte Körner aufweisen.

IV. Untersuchung der Maischen.

A. Untersuchung der verzuckerten (süssen) Maische.

Zu allen Untersuchungen dient eine gute Durchschnittsprobe der Maische, welche vor dem Zusatz der Hefe zu entnehmen ist.

a) Qualitative Prüfung.

1. Prüfung mittels Jodlösung. Die Maischeprobe wird durch ein Faltenfilter oder einen trockenen Filtrirbeutel vollkommen klar filtrirt, indem man die noch trüben ersten Filtrate wiederholt in den Beutel zurückgiesst. Das klare Filtrat dient zur Prüfung des Verlaufs des Zuckerbildungsvorganges mit Jodlösung.

Die Jodprobe gründet sich auf die Eigenschaft der einzelnen beim Abbau des Stärkemoleküls durch die Diastase entstehenden Verzuckerungsprodukte, mit Jod Verbindungen einzugehen, welche charakteristische Farbenunterschiede aufweisen.

Die Abbauprodukte der Stärke geben mit Jod folgende Farbenreaktionen:

Stärke: blau,
Amylodextrin: violett,
Erythrodextrin: roth bis braunroth,
Achroodextrin: farblos,
Maltose: farblos.

Nach Kruis wird die Jodprobe zweckmässig in folgender Weise ausgeführt: Die Jodlösung wird hergestellt, indem man 1 Theil Jod und 2 Theile Jodkalium in destillirtem Wasser zu einer braunrothen Flüssigkeit auflöst. Zur Prüfung verdünnt man dann die koncentrirte Jodlösung noch soweit mit destillirtem Wasser, bis sie eine sattgelbe Farbe angenommen hat. In ein Probiergläschen, welches etwa zu $^1/_4$ mit destillirtem Wasser gefüllt ist, bringt man nun mehrere Tropfen der klar filtrirten Maische, mischt gut durch und setzt dann tropfenweise die verdünnte Jodlösung hinzu, indem man nach jedem Tropfen mischt und die Farbenänderung der Flüssigkeit im Probiergläschen beobachtet. Die ersten Tropfen der Jodlösung werden in der verdünnten Maische entfärbt, und man setzt den tropfenweisen Zusatz der Jodlösung so lange fort, bis die Flüssigkeit entweder deutlich gelb erscheint (normale Verzuckerung) oder bis eine durch einen oder zwei Tropfen Jodlösung entstandene Rothfärbung eine mangelhafte Verzuckerung anzeigt; in diesem Falle wird noch weiter Jodlösung zugesetzt und beobachtet, ob die rothe Färbung nicht in eine violette übergeht, was eine sehr schlechte Verzuckerung bedeuten würde.

Durch vorsichtigen Zusatz der Jodlösung ist es also möglich, sämmtliche Verzuckerungsprodukte nebeneinander nachzuweisen, da dieselben eine verschiedene Bindungsenergie für Jod zeigen, und zwar eine um so grössere, je näher sie der Maltose stehen.

Bei der Ausführung der Jodprobe ist noch darauf zu achten, dass

die Maische vollständig abgekühlt ist und der Jodzusatz so lange zu erfolgen hat, bis die Farbe der Jodlösung in der Probe auftritt.

2. Prüfung auf unaufgeschlossene Stärke und Zerkleinerung des Materials. Die beim Filtriren der Maische im Filtrirbeutel zurückbleibende Masse wird in ein genügend grosses Gefäss gebracht, mit Wasser angerührt und einige Zeit stehen gelassen, bis sich die schwereren Bestandtheile zu Boden gesetzt haben; hierauf wird das Wasser mit den darin suspendirten leichteren Bestandtheilen abgegossen. Das Aufschlämmen und Dekantiren wird mehrmals wiederholt, bis ein aus unzerkleinerten Kartoffelstücken oder unaufgeschlossenen Maiskörnern, Malzkörnern und Schalen bestehender Rückstand resultirt, welcher ein Urtheil über die stattgehabte Aufschliessung und Zerkleinerung des Materials gestattet.

Die unaufgeschlossene Stärke, welche sich mit den gröberen Bestandtheilen zu Boden gesetzt hat, ist mit Jodlösung nachzuweisen. Ein Theil dieser Stärke wird immer vom Malze herrühren; denn dieselbe kann, da sie nicht gedämpft, sondern nur der zu einer vollständigen Verkleisterung unzureichenden Maischtemperatur ausgesetzt wird, während des Maischprocesses von der Diastase nicht genügend angegriffen werden. Durch die mikroskopische Prüfung lässt sich leicht Aufschluss über die Natur der nicht gelösten Stärke erhalten.

Die Prüfung auf unaufgeschlossene Stärke kann auch in der Weise erfolgen, dass man den mit Maische halbgefüllten Beutel durch Zusammendrehen kräftig auspresst und die abgepresste Flüssigkeit mit Wasser in einen hohen Cylinder giebt. Die nach einiger Zeit sich zu Boden setzende Stärke wird durch Dekantiren mehrmals ausgewaschen und durch Jodlösung nachgewiesen.

b) Quantitative Prüfung.

1. Bestimmung der unaufgeschlossenen Stärke. Nach Märcker werden 1000 g Maische in eine 8—10 l fassende Flasche gespült; alsdann wird soviel Wasser zugegeben, dass noch ein kräftiges Schütteln möglich ist. Nach mehrmaligem kräftigem Durchschütteln lässt man 24 Stunden stehen, — später geht das Absitzen besser von statten — zieht die über dem Rückstande stehende klare Flüssigkeit mittels eines Hebers ab, giesst auf ersteren frisches Wasser und dekantirt in dieser Weise etwa 10-mal, bis die löslichen Stoffe, darunter Maltose und Dextrin, fast vollständig aus dem unlöslichen Rückstande extrahirt sind. Der Rückstand wird alsdann auf ein Filter gebracht, hier weiter mit Wasser und zuletzt mit Alkohol und Aether ausgewaschen, in noch feuchtem Zustande von dem Filter sorgfältig abgelöst, bei 105° getrocknet und gewogen. 3 g des fein zerkleinerten Rückstandes dienen zur Be-

stimmung der Stärke nach der Diastasemethode (S. 392). Die Anwendung von Hochdruck oder die direkte Inversion mit Salzsäure würde zu hohe Resultate ergeben, also die Aufschliessung schlechter erscheinen lassen, als sie thatsächlich wäre.

Bauer giebt eine einfachere Methode der Trennung durch Diffusion an:

Ein Trichter, dessen Hals so weit abgeschliffen ist, dass die Spitze des Papierfilters frei herausragt, wird in ein mit reinem Wasser gefülltes Becherglas gesetzt, so dass die Filterspitze eben in die Flüssigkeit taucht. Das vorher bei 110° getrocknete und gewogene Filter wird nun mit der gut gemischten Maische gefüllt. Die koncentrirtere Flüssigkeit sinkt herab, während die Maische durch Aufnahme von Wasser verdünnter wird. Durch oftmaliges Wechseln des Wassers und Decken des Niederschlages kann man schliesslich die letzten Reste der löslichen Stoffe aus demselben entfernen. Der Rückstand wird mit dem Filter bei 105° getrocknet und gewogen; das Gewicht des Filters ist in Abzug zu bringen.

3 g des fein gepulverten Rückstandes dienen zur Stärkebestimmung nach der Diastasemethode.

2. Saccharometrische Prüfung. Zur Ermittelung der Gesammtmenge der in der Maische gelösten Stoffe dient das Balling'sche Saccharometer (S. 294). Die Skala dieses Instrumentes giebt an, wieviel Gewichtstheile Rohrzucker bei einer Temperatur von 17,5° C. in 100 Gewichtstheilen Flüssigkeit enthalten sind. Da nun die aus stärkemehlhaltigen Rohmaterialien hergestellten Maischen nicht reinen Zucker, sondern ein Gemenge von Maltose, Dextrin und anderen, nicht gährungsfähigen Stoffen enthalten, so ist die Saccharometeranzeige keineswegs ein absolut genauer Ausdruck für den Gehalt der Maische an löslichen Stoffen; Maischen aus stärkemehlhaltigen Stoffen besitzen in der Regel einen etwas höheren, solche aus Melasse einen niedrigeren Trockensubstanzgehalt, als ihn das Saccharometer angiebt. Für die Praxis liefert das Saccharometer jedoch genügend brauchbare Resultate, und ist es infolge seiner vielseitigen Verwendkarkeit als Kontrollinstrument im Brennereibetrieb unentbehrlich geworden.

Das Verhältnis zwischen Saccharometeranzeige und dem wirklichen Gehalt der Maische an gährungsfähigen Stoffen nennt man den Reinheitsquotienten der Maische. Die nöthigen Angaben hierüber findet man weiter unten.

Bei der Handhabung des Saccharometers sind folgende Vorsichtsmassregeln zu beobachten:

a) Die vorher abzukühlende Maische ist, um eine Verdunstung zu vermeiden, im bedeckten Gefäss zu filtriren. Zum Filtriren benutzt man

am besten den von Delbrück angegebenen Apparat. Derselbe besteht aus einem mit Deckel und Ablasshahn versehenen Blechcylinder, in welchem ein gestrickter Beutel als Filter aufgehängt ist[1]). Der Beutel darf natürlich nur in reinem und trocknem Zustande benutzt werden.

b) Zur Prüfung wurde früher das nach mehrmaligem Zurückgiessen der ersten trüben Antheile erhaltene, vollständig klare Filtrat verwendet. Für die Zwecke der Ausbeuteberechnung ist es jedoch richtiger, die Prüfung im trüben Filtrate auszuführen, da durch die Mehranzeige des Saccharometers in der trüben Würze die während der Gährung noch stattfindende Nachaufschliessung des Stärkemehls mit Berücksichtigung findet.

c) Das Saccharometer muss rein und trocken sein und ist langsam in die Flüssigkeit einzusenken.

d) Das Ablesen geschieht in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels. Da Oberflächenspannung das Resultat irritirt, ist der Cylinder nicht vollständig zu füllen.

e) Die Spindelung ist bei der auf dem Instrumente angegebenen Normaltemperatur vorzunehmen. Kann diese Temperatur nicht eingehalten werden, so ist eine Korrektion nach folgender Tabelle anzubringen:

Tabelle für die Korrektion des specifischen Gewichtes und Extraktgehaltes der Maischen bei verschiedenen Temperaturen, nach Steinheil's Messungen gerechnet von Pohl (aus Holzner's Attenuationslehre).

Specifisches Gewicht bei 15,5° C.	Korrektion des spec. Gew. für 1° C.	Saccharometer %	Korrektion d. Saccharometer-Proc. für 1° C.	Specifisches Gewicht bei 15,5° C.	Korrektion des spec. Gew. für 1° C.	Saccharometer %	Korrektion d. Saccharometer-Proc. für 1° C.
1·00406	0·000066	1	0·0163	1·04712	0·000091	11	0·0224
1·00818	0·000067	2	0·0166	1·05161	0·000095	12	0·0235
1·01234	0·000069	3	0·0170	1·05613	0·000100	13	0·0247
1·01655	0·000071	4	0·0175	1·06066	0·000106	14	0·0261
1·02080	0·000073	5	0·0180	1·06521	0·000112	15	0·0277
1·02510	0·000075	6	0·0185	1·06977	0·000120	16	0·0296
1·02943	0·000078	7	0·0192	1·07434	0·000130	17	0·0321
1·03380	0·000081	8	0·0199	1·07891	0·000145	18	0·0357
1·03821	0·000084	9	0·0207	1·08348	0·000165	19	0·0397
1·04265	0·000087	10	0·0215	1·08805	0·000188	20	0·0446

[1]) Der Apparat ist zu beziehen von der Geschäftsstelle des Vereins der Spiritus-Fabrikanten in Berlin N., Seestrasse.

Für niedrigere Wärmegrade als die Normaltemperatur sind die aus der Tabelle ermittelten Korrektionen von der Saccharometeranzeige, resp. von dem spec. Gewicht in Abzug zu bringen, für höhere aber müssen sie zugezählt werden.

f) Es ist empfehlenswerth, das Saccharometer vor dem Gebrauch mittels einer Zuckerlösung von bekanntem Gehalt zu prüfen, da im Handel Instrumente vorkommen, welche nicht richtig konstruirt sind.

Für genauere Untersuchungen sind feine Normalinstrumente mit weiter Eintheilung im Gebrauch, welche noch ein genaues Ablesen bis auf $^1/_{20}$% gestatten. Besser noch wird in diesem Fall das spec. Gewicht der Maische mit der Westphal'schen Wage oder dem Pyknometer bestimmt und die entsprechende Saccharometeranzeige in der Tabelle von K. Windisch[1]) ermittelt. Zu dieser Bestimmung können nur klare Filtrate verwendet werden.

3. Bestimmung von Maltose und Dextrin. Durch die Ausführung dieser Bestimmungen gewinnt man einerseits einen Ueberblick über den Verlauf des Zuckerbildungsvorgangs, anderseits ist sie nöthig, um die Gesammtmenge der gährungsfähigen Stoffe in der Maische festzustellen. Nach Märcker enthalten die Maischen bei normaler Verzuckerung auf 80,9 Theile Maltose 19,1 Theile Dextrin, d. h. ein Verhältnis von 4,2 Maltose zu 1 Dextrin; dieses Verhältnis soll in der Praxis jedoch nicht immer erreicht werden. Bauer und Bücheler nehmen jedoch für gut verzuckerte Maischen, auch für koncentrirte, höhere Verhältniszahlen an. Nach diesen Autoren kann das Verhältnis von Maltose : Dextrin bis auf 8 : 1 und mehr steigen.

Zur Bestimmung der Maltose verdünnt man 10 g klares Maischfiltrat auf 250 ccm und benutzt 25 ccm der Verdünnung zur Bestimmung des Reduktionswerthes nach S. 431.

Zur Bestimmung der gesammt vorhandenen Kohlehydrate werden 10 g Maischfiltrat mit 200 ccm Wasser verdünnt und mit 15 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,125 drei Stunden lang im kochenden Wasserbade invertirt. Hierauf wird mit Natronlauge fast neutralisirt, zu 500 ccm aufgefüllt und durch ein trockenes Filter filtrirt. 25 ccm des Filtrats dienen zur Bestimmung der gebildeten Dextrose nach S. 429 ff.

Die für die Zuckerbestimmungen einzuhaltende Verdünnung der Maischen richtet sich lediglich nach der Koncentration der letzteren und ist vielleicht für sehr dünne oder extrem dicke Maischen etwas anders zu wählen.

---

[1]) K. Windisch, Tafel zur Ermittelung des Zuckergehaltes wässriger Zuckerlösungen. Verl. Springer. Einen Auszug der Tabelle bringt das Kapitel „Wein".

Durch die Anwesenheit von Phosphaten, welche mit der alkalischen Kupferlösung Niederschläge geben, wird eine kleine Ungenauigkeit der Reduktionsbestimmungen entstehen. Man vermeidet dieselbe, indem man der verdünnten Maische einige Tropfen Bleiessig zusetzt und den Bleiüberschuss durch Schwefelsäure wieder entfernt.

Die gefundene Menge Dextrose, auf Procente umgerechnet, giebt man als Dextrosewerth der Gesammtmenge der vergährbaren Stoffe an. Das Dextrin wird aus den gefundenen Werthen für Dextrose und Maltose ermittelt, indem man mittels des Faktors 1,053 die gefundene Menge Maltose in Dextrose umrechnet (also den Dextrosewerth der Maltose bestimmt) und diese Zahl von der Gesammtdextrose in Abzug bringt. Als Differenz erhält man dann den Dextrosewerth für das Dextrin und aus diesem durch Multiplikation mit dem Faktor 0,9 die Menge des in der Maische vorhandenen Dextrins. Die Berechnung ergiebt sich aus folgendem Beispiel:

Saccharometeranzeige	22,50	Proc.
Gesammtdextrose	21,27	-
Maltose	16,40	-
Dextrin = (21,27—[16,4 . 1,053]) . 0,9 = ...	3,60	-
Gehalt an vergährbaren Stoffen = 16,4 + 3,6 = . .	20,00	-
- - nicht vergährbaren Stoffen = 22,5—20,0 =	2,50	-

Maltose : Dextrin = 4,6 : 1.

Den Reinheitsquotienten der Maische — die Zahl, welche angiebt, wieviel wirklich vergährbare Stoffe, auf 100° Saccharometer bezogen, vorhanden sind — findet man nach der Gleichung:

$$Q = \frac{D \cdot 100}{S}, \text{ worin}$$

Q = Quotient,
D = vergährbare Stoffe,
S = Saccharometeranzeige ist.

Für D kann man zwei verschiedene Werthe einsetzen, entweder den wirklichen Gehalt an Maltose + Dextrin — dann erhält man den wirklichen Quotienten der Maische — oder aber man setzt den Dextrosewerth für Maltose + Dextrin ein, dann erhält man den Dextrosequotienten. Der Dextrosequotient gestattet eine einfachere Berechnung der Alkoholausbeute. Zur Berechnung der nicht vergährbaren Stoffe kann nur der wirkliche Quotient verwendet werden.

Nach dem oben gewählten Beispiel ist der wirkliche Quotient:

$$Q = \frac{(16{,}4 + 3{,}6) \cdot 100}{22{,}5} = 88{,}9,$$

der Dextrosequotient:

$$Q' = \frac{21{,}27 \cdot 100}{22{,}5} = 94{,}5.$$

Märcker giebt folgende Dextrosequotienten für Kartoffel- und Maismaischen an:

	Mittel	Minim.	Maxim.
Maischen aus sehr stärkereichen Kartoffeln . . .	90	86	92
- - stärkereichen Kartoffeln	85	83	86
- - mittleren Kartoffeln	82	80	85
Maismaischen	97—99	—	—

4. Bestimmung der Säure. Bekanntlich wird schon durch sehr geringe Mengen flüchtiger Säuren der diastatische Process gestört. Glaubt man annehmen zu dürfen, dass die Maischen infolge der Verwendung zweifelhaften Materials oder durch einen zu lange andauernden Kühlprocess einen abnorm hohen Säuregehalt besitzen, so bestimmt man die Säure in der Maische vor dem Hefezusatz. Die Bestimmung hat dagegen nach dem Zusatz der Hefe zu erfolgen, wenn es sich darum handelt, ein Bild über die Säurezunahme während der Gährung zu gewinnen. Je geringer der Anfangsgehalt der Maische an Säure und je geringer die Säurezunahme während der Gährung war, um so reiner verlief die Gährung und um so höher wird die Ausbeute sein.

Die Säure wird, unter Verwendung von violettem Lackmuspapier als Indikator, nach der Tüpfelmethode mit Normallauge titrirt. Man verwendet zur Titration 20 ccm Maischfiltrat und bezeichnet die für dieses Volumen verbrauchten Kubikcentimeter Normallauge mit Graden Säure. Bei normalen Verhältnissen wird die Acidität der süssen Maische ohne Hefe 0,2—0,4° betragen, keinesfalls aber 0,6° übersteigen.

B. Untersuchung der vergohrenen (reifen) Maische.

Bei der Probenahme ist auf vorheriges längeres, gründliches Durchmischen des Bottichinhaltes zu achten. Zum Filtriren der Probe benutzt man am besten den bereits erwähnten Apparat von Delbrück, bei welchem jede Verdunstung ausgeschlossen ist. Man giesst das Filtrat so lange zurück, bis es vollständig klar ist.

a) Qualitative Prüfung.

1. Prüfung auf Diastase. Bekanntlich wird bei dem Hauptverzuckerungsprocess nicht sämmtliches Dextrin in Maltose übergeführt. Diese Umwandlung erfolgt erst durch die Nachwirkung der Diastase während der Gährung. Es ist also unbedingt nöthig, dass bis zur Beendigung der Gährung noch genügend wirksame Diastase in der Maische

vorhanden ist. Lässt sich mangelhafte Vergährung nicht auf andere Ursachen zurückführen, so muss stets auf das Vorhandensein von Diastase geprüft werden. Zum Nachweis derselben bedient man sich der von Lintner modificirten Schönbein'schen Methode zum Nachweis der Enzyme, welche wie folgt ausgeführt wird: Einige Körnchen Guajakharz werden in einem Reagensglas in absolutem Alkohol gelöst. Zu 1—2 ccm dieser stets frisch zu bereitenden Lösung setzt man einige Tropfen käuflichen Wasserstoffsuperoxyds und hebt eine etwa entstehende Trübung durch Zusatz von Alkohol wieder auf. Bei tropfenweiser Zugabe einer diastasehaltigen Flüssigkeit entsteht eine intensive Blaufärbung. Die Reaktion muss sofort oder doch innerhalb weniger Minuten eintreten. Andere Fermente wie Lab, Pepsin, Invertin etc. geben diese Reaktion nicht. Bücheler fand die Guajakreaktion nicht ganz zuverlässig.

Die Lintner-Kjeldahl'sche Methode kann ebenfalls zum Nachweis der Diastase benutzt werden; doch werden zur Bestimmung des Reduktionswerthes des Maischfiltrats nur 2 ccm Fehling'scher Lösung verwendet (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1885, S. 281 und 1886, S. 474).

Einfacher in der Ausführung ist folgende, von Effront für diesen Zweck angegebene Methode: In 6 Proberöhrchen bringt man je 20 ccm einer 2%-igen Lösung der Lintner'schen löslichen Stärke, fügt 0,25, 0,50, 0,75, 1,0, 1,25 und 1,50 ccm des Maischfiltrats hinzu, stellt die Röhrchen eine Stunde lang in ein Wasserbad von 60° C., kühlt ab und giebt hierauf in jedes Röhrchen $^1/_2$ ccm Jodlösung. Wird bei süsser Maische schon mit 0,25 ccm des Maischfiltrats keine Färbung mehr beobachtet, so ist Diastase in reichlichen Mengen vorhanden; tritt bei Verwendung von 0,50 ccm des Filtrats keine Reaktion mehr ein, so sind noch genügende Diastasemengen vorhanden; ist aber mehr Filtrat nöthig, um die Jodreaktion zum Verschwinden zu bringen, so sind nur noch ungenügende Mengen von wirkungsfähiger Diastase vorhanden. Geben 0,75 — 1,25 ccm Filtrat der reifen Maische keine Jodfärbung mehr, so ist die Verzuckerungskraft noch genügend; werden jedoch 1,5 ccm Maischfiltrat verbraucht, so herrscht Diastasemangel.

Ursachen der Zerstörung der Diastase sind zu hohe Maischtemperatur und übermässige Säurebildung während der Gährung. Anormale Säuerung ist wieder auf Verwendung schlechter Rohstoffe und schlechten Malzes oder auf fehlerhafte Hefebereitung zurückzuführen.

2. Zur mikroskopischen Untersuchung verwendet man die unfiltrirte Maische, welche für diesen Zweck je nach Bedürfniss verdünnt wird. Die Prüfung erstreckt sich auf das Aussehen der Hefezellen und auf das Vorhandensein fremder gährungsschädlicher Organismen. Hier allgemeine Anhaltspunkte zu geben, ist unmöglich, da die richtige Auslegung des mikroskopischen Bildes nicht nur das Vertrautsein mit mikro-

skopischen Untersuchungen überhaupt, sondern ausserdem noch specielle Kenntnisse der Hefenkunde und Bakteriologie erfordert[1]).

Einige allgemeine Angaben über das Aussehen von gesunder und kranker Hefe etc. findet man im Abschnitt „Hefengut und Hefe".

b) Quantitative Prüfung.

1. Saccharometrische Prüfung zur Bestimmung des Vergährungsgrades. Die Bestimmung erfolgt im klaren Maischfiltrat, aus dem die Kohlensäure durch Schütteln entfernt ist, unter Anwendung der auf S. 405 ff. angegebenen Vorsichtsmaassregeln. Die Saccharometeranzeige giebt keineswegs den wirklichen Gehalt der reifen Maische an unvergohrenen Stoffen an, da das specifische Gewicht der Maische einerseits durch den entstandenen Alkohol, anderseits durch die während der Gährung gebildeten Nebenprodukte (Glycerin, Bernsteinsäure etc.) beeinflusst wird; die Saccharometeranzeige ist also nur ein Ausdruck für die scheinbare Vergährung. Ist der Alkoholgehalt der Maische bekannt, so lässt sich der wirkliche Gehalt der Maische an löslichen Stoffen (die wirkliche Vergährung) durch folgende Rechnung leicht ermitteln: Bezeichnet S = specifisches Gewicht der alkoholfrei gedachten Maische, S_1 = specifisches Gewicht der alkoholhaltigen Maische und s = specifisches Gewicht einer Mischung von Alkohol und Wasser von demselben Alkoholgehalt, wie ihn die Maische besitzt, so ist:

$$S = S_1 + (1 - s).$$

Nachstehende Tabelle erspart diese Rechnung.

Tabelle zur Berechnung der wirklichen Vergährung aus der beobachteten scheinbaren Vergährung bei verschiedenem Alkoholgehalt des Filtrats der vergohrenen Maische.

Scheinbare Vergährung	Wirkliche Vergährung bei einem Alkoholgehalt der Maische von:							
	7 Volum-Proc.	8 Volum-Proc.	9 Volum-Proc.	10 Volum-Proc.	11 Volum-Proc.	12 Volum-Proc.	13 Volum-Proc.	14 Volum-Proc.
0·4	2·85	3·15	3·45	3·75	4·05	4·33	4·60	4·88
6	3·05	3·35	3·65	3·95	4·25	4·53	4·80	5·08
8	3·25	3·55	3·85	4·15	4·45	4·73	5·00	5·28
1·0	3.45	3·75	4·05	4·35	4·65	4·93	5·20	5·48
2	3·65	3·95	4·25	4·55	4·85	5·13	5·40	5·68

[1]) Wir machen auf das sehr empfehlenswerthe Werk von P. Lindner, Die mikroskopische Betriebskontrolle in den Gährungsgewerben, Verl. Parey, aufmerksam.

Scheinbare Vergährung	Wirkliche Vergährung bei einem Alkoholgehalt der Maische von:							
	7 Volum-Proc.	8 Volum-Proc.	9 Volum-Proc.	10 Volum-Proc.	11 Volum-Proc.	12 Volum-Proc.	13 Volum-Proc.	14 Volum-Proc.
4	3·85	4·15	4·45	4·75	5·05	5·33	5·60	5·88
6	4·05	4·35	4·65	4·95	5·25	5·53	5·80	6·07
8	4·25	4·55	4·85	5·15	5·45	5·73	6·00	6·27
2·0	4.45	4·75	5·05	5·35	5·65	5·93	6·20	6·46
2	4·65	4·95	5·25	5·55	5·85	6·12	6·39	6·66
4	4·85	5·15	5·45	5·75	6·05	6·32	6·58	6·85
6	5·05	5·35	5·65	5·95	6·24	6·51	6·78	7·05
8	5·25	5·55	5·85	6·15	6·44	6·71	6·98	7·24
3·0	5·45	5·75	6·05	6·34	6·63	6·90	7·17	7·44
2	5·65	5·95	6·24	6·54	6·83	7·10	7·37	7·63
4	5·85	6·15	6·44	6·73	7·02	7·30	7·56	7·83
6	6·05	6·34	6·63	6·93	7·22	7·49	7·76	8·02
8	6·24	6 54	6·83	7·12	7·41	7·68	7·95	8·22
4·0	6·44	6·73	7·02	7·32	7·61	7·88	8·15	8·41
2	6·63	6·93	7·22	7·51	7·80	8·07	8·34	8·61
4	6·83	7·12	7·41	7·71	8·00	8·27	8·54	8·80
6	7·02	7·32	7·61	7·90	8·20	8·46	8·73	9·00
8	7·22	7·51	7·80	8·10	8·40	8·66	8·93	9·20
5·0	7·41	7·70	8·00	8·30	8·58	8·85	9·12	9·39

Da ja schon die verzuckerte Maische nicht vergährbare Stoffe enthält und auch während der Gährung noch verschiedene Nebenprodukte entstehen, kann der wirkliche Gehalt der Maische an löslichen Stoffen nicht zugleich auch der Ausdruck für den Gehalt an gährbaren Substanzen sein.

Bei Kartoffelmaischen mittlerer Koncentration kann man annehmen, dass die scheinbare Saccharometeranzeige der vergohrenen Maische ihrem Gehalt an Kohlehydraten ziemlich entspricht, weil das specifische Gewicht der Maische durch den Gehalt an nicht vergohrenen Stoffen um eben so viel erhöht, wie es durch den gebildeten Alkohol erniedrigt wird. Bei sehr dicken Kartoffelmaischen ist jedoch die scheinbare Vergährung wesentlich niedriger als ihr Gehalt an unvergohrenen Kohlehydraten. Bei Maismaischen, welche einen verhältnissmässig geringen Gehalt an nicht vergährbaren Stoffen besitzen, stimmen scheinbare Vergährung und Gehalt an unvergohrenen Kohlehydraten ebenfalls nicht überein. Die Prüfung mit dem Saccharometer liefert also nur vergleichbare Werthe, doch ist sie ein unentbehrliches Hülfsmittel für die Kontrolle der Arbeit.

2. Bestimmung von Maltose und Dextrin. 200 ccm Maischfiltrat werden mit 2 — 3 ccm gesättigter Bleiacetatlösung versetzt, auf 250 ccm aufgefüllt, durchgeschüttelt und filtrirt. Um bei Kartoffelmaischen eine bessere Klärung und Filtrirbarkeit der Flüssigkeit zu erreichen, kann man ihr 1 ccm verdünnter Phosphorsäurelösung zusetzen, wodurch ein voluminöser Niederschlag erzeugt wird. 200 ccm des Filtrats werden zur Ausfällung des überschüssigen Bleis mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschuss versetzt, auf 250 ccm aufgefüllt und filtrirt.

Zur Bestimmung der Maltose verdünnt man 100 ccm des bleifreien Filtrats zu 200 ccm und verwendet 25 ccm (8 ccm der ursprünglichen Lösung) zur Reduktion. Zur Bestimmung der Gesammtmenge der Kohlehydrate verdünnt man 100 ccm des bleifreien Filtrats zu 200 ccm und invertirt mit 10 ccm Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,125 3 Stunden im kochenden Wasserbad. Hierauf wird mit Natronlauge fast neutralisirt, auf 400 ccm aufgefüllt und filtrirt. 25 ccm des Filtrats (4 ccm der ursprünglichen Lösung) dienen zur Reduktion. Bez. der Berechnung des Dextrins vergleiche man die Angaben auf Seite 408.

Bei normalen Verhältnissen beträgt der Maltosegehalt der reifen Maische 0,5—0,6 %, der Dextringehalt 0,6—0,9 %. Ist der Maltosegehalt bedeutend höher, so können Fehler in der Hefenbereitung oder in der Gährführung (zu lange Angährung, zu hohe Gährtemperaturen mit starker Säurebildung) vorliegen. Die mikroskopische Prüfung giebt in solchen Fällen werthvolle Aufschlüsse.

Das Verhältniss von Maltose: Dextrin in der vergohrenen Maische lässt mit Sicherheit erkennen, ob eine schlechte Vergährung auf mangelhafte Nachwirkung der Diastase zurückzuführen ist. Verhält sich Maltose: Dextrin wie 1 : 2 oder ist das Verhältniss ein noch höheres, so war die Diastasewirkung eine ungenügende; ein Verhältniss von 1 : 1,25 bis 1 : 1,5 wird bei guter Vergährung gefunden.

3. Bestimmung der Säure. Diese wird in gleicher Weise ausgeführt wie bei der süssen Maische. Einen Werth hat die Bestimmung nur dann, wenn auch der Säuregehalt der süssen Maische mit Hefe festgestellt wurde. Die Differenz beider Bestimmungen entspricht dann dem Säurezuwachs während der Gährung. Derselbe ist ein wichtiges Kriterium für die Reinheit der Gährung und beträgt bei normalen Verhältnissen nicht mehr als 0,2 °, bei Anwendung des Effront'schen Flusssäureverfahrens noch weniger. Ein 1,0 ° übersteigender Säuregehalt ist nur bei schlechten Betriebsverhältnissen zu finden.

4. Alkoholbestimmung. Diese wird gewöhnlich im Maischfiltrat ausgeführt. 100 ccm des Filtrats werden bei 15 ° C. abgemessen, mit 50 ccm Wasser verdünnt und in einem ca. 500 ccm fassenden, mit

Kugelaufsatz versehenen Kolben der Destillation unterworfen. Ist das als Vorlage dienende 100 ccm Kölbchen fast gefüllt, so wird das Destillat gut durchgemischt und bei 15° C. bis zur Marke aufgefüllt. Der Alkoholgehalt des Destillats kann mit sehr genauen, kleinen Alkoholometern, sogenannten Lutterprobern, direkt bestimmt werden. Die Länge der Skala dieser Instrumente muss für 1% mindestens 10 mm betragen. Auf einer Spindel befinden sich etwa 3%. Besser wird das specifische Gewicht mit dem Pyknometer oder der Westphal'schen Waage bestimmt und der entsprechende Alkoholgehalt in der Tabelle von K. Windisch[1]) ermittelt. Durch Verwendung einer grösseren Quantität Maische und Neutralisiren der letzteren vor der Destillation wird die Bestimmung genauer ausfallen.

Um der Wirklichkeit entsprechende Resultate zu erlangen, muss man natürlich für den Trebergehalt der Maische eine Korrektion anbringen. Da diese jedoch höchst unsicher ist, ist es empfehlenswerther, die Alkoholbestimmung nicht im Filtrat, sondern in der Maische selbst vorzunehmen. Ein grösseres Maischequantum (500 — 1000 ccm) wird in einem Messcylinder genau abgemessen, in einen hinreichend grossen Destillirkolben[2]), welcher am besten aus Kupfer besteht, übergespült und nach genügender Verdünnung destillirt. Ein Ueberschäumen verhindert man durch Zusatz eines Stückchens Paraffin.

Man kann den Alkoholgehalt des Destillats auf Gewichtsprocente der Maische umrechnen nach der Formel $x = \frac{PS}{S_1}$, worin P den Gewichtsprocentgehalt des Destillats an Alkohol, S das specifische Gewicht des Destillats und S_1 das specifische Gewicht der Maische vor der Destillation bedeutet.

Da in der Praxis, selbst bei Verwendung der besten kontinuirlichen Apparate, Alkoholverluste sich nicht ganz vermeiden lassen, und da bei der Destillation im Kleinen ein grosser Theil der fuselölartigen Bestandtheile, welche in der Praxis in den Lutter übergehen, sich im Destillate vorfindet, fallen die Resultate im Laboratorium im Allgemeinen etwas höher aus als die in praxi erreichten.

5. Der Trebergehalt der Maische wird durch Abfiltriren eines abgewogenen Quantums Maische, Auswaschen, Trocknen und Wägen des Rückstandes bestimmt. Es existiren Angaben von Fischern über den Trebergehalt der Maischen, in Volumen ausgedrückt, welche nach Märcker jedoch nicht zuverlässig sind. Der Gehalt an unaufgeschossener Stärke wird bestimmt, wie unter „Süsse Maische" angegeben.

[1]) Vgl. im Kapitel „Wein".

[2]) Ein einfacher, zweckentsprechender Dampfdestillirapparat ist von Hesse (Z. f. Spiritusind. 1888, S. 280) angegeben.

6. Stickstoffgehalt und Stickstoffumsatz. Im gewöhnlichen Brennereibetrieb findet eine Kontrolle des Stickstoffumsatzes selten statt, wichtiger ist sie für den Betrieb der Presshefefabrikation. Durch Bestimmung des Gesammtstickstoffs nach Kjeldahls Methode in den Filtraten von süsser und reifer Maische erhält man einen Ueberblick über die Stickstoffverwerthung; die Differenz beider Bestimmungen ergiebt die Stickstoffmenge, welche zur Hefenbildung verwendet wurde. Nach Balling entspricht 1 kg entschwundener Stickstoff 51,2 kg Presshefe.

Zur Verfolgung des Gährungsprocesses ist es oft von Werth, die Maische während der Gährung zu untersuchen. Um zu verhindern, dass die Maische nach der Probenahme noch weiter gährt, setzt man nach Märcker auf 1 l Maische 10 ccm einer 1 %-igen Sublimatlösung zu. Bei der Berechnung ist die hierdurch hervorgerufene Volumenvermehrung zu berücksichtigen.

C. Untersuchung der vergohrenen Melassemaischen.

Die Untersuchung gestaltet sich in folgenden Punkten abweichend von jener der stärkehaltigen Maischen.

Bei anormaler, schlechter Vergährung prüft man qualitativ auf Anwesenheit freier salpetriger Säure und flüchtiger Fettsäuren (vgl. die diesbez. Angaben unter „Melasse"). Fehlerhafte Gährungen können ausserdem verursacht werden durch zu hohen Salzgehalt der Maischen oder durch einen bedeutenden ursprünglichen Säureüberschuss. Die Hefe zeigt sich in solchen Fällen krankhaft verändert oder abgestorben; ausserdem tritt ein starkes Ueberhandnehmen der Bakterien ein.

Von quantitativen Bestimmungen kommen noch in Betracht: die Bestimmung des Salzgehalts und der Lävulose.

Wenn neben Melasse bedeutende Mengen Osmosewasser verarbeitet werden, kann der Salzgehalt der Maischen eine beträchtliche, die Gährung schädigende Höhe erreichen. Nach Bauer beträgt die ungefähre Grenze, welche nicht viel überschritten werden darf, 3 % an löslichen Salzen im Volumen. Zur Bestimmung des Salzgehalts dampft man nach Bauer 10 ccm der klar filtrirten Maische in einer Platinschaale auf dem Wasserbad ab, trocknet bei 120° C., verascht, nimmt mit einigen Tropfen Wasser auf, trocknet und verascht abermals. Der Rückstand wird wieder mit Wasser aufgenommen, filtrirt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen. Das Filtrat wird in einer Platinschaale eingedampft, der Rückstand wieder bei 120° C. getrocknet, über freier Flamme schwach erhitzt und nach dem Erkalten gewogen.

Bestimmung des unvergohrenen Zuckers. Die vergohrene Maische enthält nur Lävulose, da das andere Inversionsprodukt, die Dextrose, leichter der Gährung unterliegt. Die Lävulosebestimmung erfolgt nach Lehmann in dem 1 : 4 verdünnten, mit Bleiessig gereinigten und durch verdünnte Schwefelsäure entbleiten Maischfiltrat (S. 433). Bei normaler Gährung bleibt 0,05—0,1 % Lävulose unvergohren.

V. Untersuchung des Hefenguts und der reifen Hefe.

Die regelmässige ***Betriebsuntersuchung des Hefenguts*** erstreckt sich nur auf Bestimmung der Koncentration, des Säuregehalts und der Verzuckerung. Die Ausführung dieser Bestimmungen erfolgt genau nach der unter „Süsse Maische" gegebenen Anleitung. Das Hefengut soll möglichst koncentrirt eingemaischt sein (20—24° Bllng) und einen Säuregehalt von wenigstens 2° aufweisen. Presshefefabriken arbeiten mit höheren Säuremengen (3°).

Beabsichtigt man die flüchtigen Säuren zu bestimmen, so benutzt man hierzu zweckmässig den von Prior angegebenen Apparat (Prior, Physiologie und Chemie des Malzes und des Bieres, S. 81) und destillirt im luftverdünnten Raum 100 ccm Filtrat unter successivem Zufluss von 200 ccm Wasser mit Vorsicht ab, dass die Temperatur 50° nicht überschreitet und bis der Inhalt des Kolbens eine syrupartige Masse bildet. Im Destillat titrirt man die Säure mit $^1/_{10}$-Normallauge.

Ein werthvolles Hülfsmittel zur Beurtheilung der Reinheit der Säuerung bietet die mikroskopische Prüfung. Normal gesäuertes Hefengut wird Milchsäurebakterien (schlanke Stäbchen, meist in Ketten zusammenhängend) fast ausschliesslich und dicht gesät enthalten. Treten andere Bakterien (Kokken, Stäbchen-, Spindel- und Keulenformen mit Sporenbildung) in den Vordergrund, so ist entweder die Säuerung bei zu niederer Temperatur verlaufen, oder die Abmaischtemperatur wurde bei Verwendung schlechten Materials nicht hoch genug genommen.

Die ***Untersuchung der reifen Hefe*** erfolgt genau nach den für die Untersuchung der vergohrenen Maische gegebenen Vorschriften; sie beschränkt sich gewöhnlich nur auf die Bestimmung des Vergährungsgrads und der Säure. Die Vergährung der möglichst koncentrirt einzumaischenden Hefe soll eine hohe sein, da der gebildete Alkohol der Hefe einen wirksamen Schutz gegenüber den gährungsschädlichen Organismen bietet.

Die Säurezunahme während der Gährung soll 0,2° nicht übersteigen.

Für die Presshefefabrikation kann noch die Kontrollirung des Stickstoffumsatzes von Wichtigkeit sein (vgl. „Vergohrene Maische").

Durch die ***mikroskopische Untersuchung*** stellt man das Aussehen der Hefezellen fest — zu achten ist auf Form und Grösse der Zellen, Dicke der Zellwandungen, Beschaffenheit des Zellinhalts — und prüft zugleich auf Vorhandensein von Fremdorganismen.

Im Anfang der Gährung findet man die Hefe meistens zu grösseren Sprossverbänden vereinigt; das Protoplasma füllt in diesem Stadium gleichmässig die Zelle aus, ohne Vakuolen aufzuweisen. Bei vorgeschrittener Gährung findet nur noch eine mässige Vermehrung der Zellen statt, welche jetzt zumeist isolirt erscheinen und eine oder mehrere Vakuolen besitzen. In reifer Hefe sollen die Zellen isolirt sein, gleichmässige Grösse und volle Form besitzen. Sprossende, deformirte, abnorm vakuolisirte (mit vielen kleinen Vakuolen), stark körnige und abgestorbene Zellen sollen wenig vorkommen. Dasselbe gilt bezüglich der Hefe in reifen Maischen.

Kranke und abgestorbene Hefe lässt sich von gesunder noch dadurch unterscheiden, dass sie leicht wässrige Anilinblaulösung aufnimmt. Bei reiner Säuerung und Gährung der Hefe wird man Fremdorganismen nur in sehr geringer Zahl in derselben antreffen. Im anderen Fall wird man immer fremde Spross- und Spaltpilze in grösserer Menge neben der Kulturhefe und den Milchsäurebakterien nachweisen können.

Die Hefezählung ist besonders für die Presshefefabrikation von Wichtigkeit. Zur Zählung dient eine Messkammer mit Netztheilung (zu beziehen von Zeiss in Jena). Jedes Quadrat der Netztheilung hat eine Grundfläche von 0,0025 qmm, eine Höhe (bis zum Deckglas) von 0,1 mm und einen Inhalt von 0,00025 ccm, welcher die Volumeinheit darstellt. Die Zählung geschieht wie folgt: 50 ccm einer guten Durchschnittsprobe der Maische werden abgemessen, in einen 500 ccm-Kolben gespült und mit Wasser aufgefüllt; die Verdünnung ist so zu wählen, dass in die Volumeinheit 3 — 5 Zellen fallen, und muss man daher bei sehr hefereichen Maischen anstatt auf 500 auf 1000 ccm auffüllen. Nachdem die Mischung gut durchgeschüttelt ist, wird mittels Glasstabs schnell ein Tropfen herausgenommen, in die Messkammer gebracht und diese mit dem Deckglas geschlossen. Man zählt nun bei 150facher Vergrösserung an 4 — 5 verschiedenen Stellen des Objekts 12 Quadrate nach einer Richtung durch, wiederholt dies bei 3—4 verschiedenen Präparaten und nimmt aus diesen Zählungen das Mittel.

Nach Märcker benutzt man die Zählmethode, um zu konstatiren:

1. in welche Periode der Gährung die Vermehrung der Hefezellen fällt,

2. wann die Vermehrung zu Ende ist,

3. ob eine genügende Anzahl von Hefezellen ausgesät ist,

4. ob eine genügende Anzahl von Hefezellen während der Gährung gebildet wird,

5. ob herbeigeführte Betriebs- und Rohmaterialänderungen eine Vermehrung oder eine Verminderung an Hefezellen hervorbringen,

6. wie weit die Hefe durch Abnahme des Schaumes aus der Maische bei der Presshefefabrikation entfernt ist.

VI. Presshefe.

Die Untersuchung erstreckt sich auf folgende Punkte:

Farbe. Gute Hefe besitzt eine rein weisse, weisslich gelbe bis gelbe Farbe. Fehlerhaft ist eine schmutzig graue oder blaue Farbe. Letztere kann auf die Gegenwart von Eisen oder auf die Thätigkeit von Mikroorganismen zurückzuführen sein.

Geruch. Der Geruch soll frisch, säuerlich-weinig sein.

Haltbarkeit. Dieselbe hängt ab von der Reinheit (Abwesenheit zersetzender Organismen) und dem Vorrath an aufgespeicherten Nährstoffen (Stickstoff).

Reinheit. Die mikroskopische Prüfung giebt Aufschluss über das Aussehen der Hefezellen (vgl. „Reife Hefe"), die Anwesenheit von Fremdorganismen (Oidium, Mycoderma, Bakterien — Milchsäurebakterien sind in kleinen Mengen immer vorhanden), sowie über das Vorhandensein von Stärke, welche, wenn sie nur in geringer Menge vorkommt, aus der Maische stammt, im anderen Fall aber absichtlich zugesetzt ist.

Zur Bestimmung der ***Stärke*** werden 10 g Hefe nach der Diastasemethode verzuckert. Hierauf wird filtrirt, invertirt und das Reduktionsvermögen festgestellt. Zugesetzt wird immer Kartoffelstärke, welche sich durch die mikroskopische Prüfung auch leicht nachweisen lässt.

Zum Nachweis einer ***Beimischung von Bierhefe*** wird nach Bau folgendermaassen verfahren:

3 Reagensgläschen werden mit je 10 ccm einer 1 %-igen Melitriose-lösung und 0,4 g der zu untersuchenden Hefe beschickt und hierauf mit Watte verschlossen. Die Reagensgläser werden bei 30° C. gehalten. Nach 1, 2, 3 mal 24 Stunden nimmt man je ein Gläschen, filtrirt und versetzt 3 ccm des Filtrats mit 1 ccm Fehling'scher Lösung, welche kurz vor dem Gebrauch gemischt war. Hierauf wird im Reischauer'schen Stern 5 Minuten lang erhitzt. Ist die Flüssigkeit über dem Niederschlag des ersten Röhrchens, welches 24 Stunden bei 30° C. gestanden hatte, blau, so war die Hefe sicher mit 10 % Unterhefe verfälscht. Ist das Gleiche nach 48 Stunden der Fall, dann ist auf eine Beimischung

von 5 %, nach 72 Stunden von 1 % und darüber zu schliessen. Zeigt dagegen die Lösung nach 72 Stunden eine gelbe oder braungelbe Farbe, so ist damit bewiesen, dass die Presshefe vollständig frei von Unterhefe ist.

Wasser. Der Wassergehalt ist durch Trocknen der Hefe bei 105° C. festzustellen.

Stickstoff. Der Stickstoff wird in 2 g Trockensubstanz nach der Methode von Kjeldahl bestimmt.

Asche. Die getrocknete Hefe wird vorsichtig verascht. Die Kohle ist mehrfach auszulaugen, da durch die sonst eintretende Reduktion der Phosphorsäure das Platin angegriffen wird. In der Asche wird, wenn nöthig, Phosphorsäure und Kali bestimmt.

Säure. 20 g Hefe werden mit Wasser verrieben, auf 100 ccm aufgefüllt, filtrirt. 50 ccm des Filtrats werden mit $^1/_{10}$-Normallauge titrirt. Die Säure wird auf Milchsäure berechnet.

Bestimmung der Gähr- und Triebkraft. Die zur Anwendung kommenden Methoden von Meissl und Hayduck gründen sich auf die Voraussetzung, dass eine Hefe um so gähr- und triebkräftiger ist, je mehr Kohlensäure sie unter gleichen Verhältnissen entwickelt.

1. Meissl'sche Methode[1]). Zur Ausführung dieser Methode bereitet man sich durch Zusammenreiben ein inniges Gemenge von:

400 g Rohrzucker-Raffinade,
25 g saur. phosphorsaur. Ammon,
25 g - - Kali,

welches in einem gut verschlossenen Gefässe aufzubewahren ist. Ferner stellt man sich gesättigtes Gipswasser her, indem man gepulverten Gips längere Zeit unter häufigem Umschütteln mit destillirtem Wasser stehen lässt. Die ersten 2 bis 3 Extrakte, welche durch die dem Gips beigemengten Salze verunreinigt sind, werden weggegossen. Der Gährversuch wird in einem kleinen, leichten, 70—80 ccm fassenden Kölbchen vorgenommen, welches mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstöpsel verschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, dessen längerer Schenkel bis nahe an den Boden des Kölbchens reicht und dessen kürzerer während der Gährung durch eine Kappe oder kleinen Stöpsel verschlossen ist. Die zweite Bohrung enthält eine mit Chlorcalcium gefüllte U-Röhre.

Zur Prüfung löst man in dem Kölbchen 4,5 g obigen Zuckergemisches in 35 ccm destillirten Wassers auf und fügt 15 ccm Gipslösung zu. Nachdem die Lösung durch Einleitung von Luft mit solcher ge-

[1]) Z. f. Spiritusind. 1883, S. 933; 1884, S. 129.

sättigt ist, bringt man in das Fläschchen genau 1 g der zu prüfenden Hefe und zertheilt diese sorgfältig mit einem Glasstab, bis keine Klümpchen mehr wahrzunehmen sind. Das Kölbchen wird sodann gewogen, in Wasser von 30° C. eingestellt und auf dieser Temperatur durch 6 Stunden erhalten. Nach Ablauf dieser Zeit wird das Kölbchen durch Eintauchen in kaltes Wasser rasch abgekühlt, der Stöpsel abgenommen, und um die Kohlensäure zu verdrängen, während einiger Minuten Luft durchgesogen. Das abgetrocknete Kölbchen wird wieder gewogen; der Gewichtsverlust entspricht der entwickelten Kohlensäure. Das Resultat wird auf eine Normalhefe bezogen, welche unter den gleichen Bedingungen in 6 Stunden 1,75 g Kohlensäure bildet. Die Procente Triebkraft ergeben sich demnach aus folgender Gleichung:

$$\text{Gefundene } CO_2 \times \frac{100}{1{,}75} = \% \text{ Triebkraft.}$$

Die Methode giebt auf mindestens 0,5 % übereinstimmende Resultate.

2. Hayduck's Methode[1]). Man bringt 400 ccm 10%-ige Rohrzuckerlösung und 10 g mittels derselben aufgeschlämmter Hefe in eine Flasche, welche mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen verschlossen ist. In jeder Durchbohrung befindet sich ein Glasrohr; das eine ist mit einem Kautschukschlauch, welcher mit einem Quetschhahn verschlossen werden kann, das andere mittels Schlauchs mit dem zum Messen der entwickelten Kohlensäure dienenden Apparat[2]) verbunden. Die Messvorrichtung besteht aus einem in Kubikcentimeter getheilten Rohr, welches mit einem Wassersammelgefäss durch einen Gummischlauch verbunden ist. Zu Beginn des Versuchs stellt man das Wassersammelgefäss so hoch, dass hierdurch das Wasser in dem Messrohr gerade auf 0 eingestellt wird. Nachdem die Flasche eine Stunde im Wasserbad bei 30° C. gestanden hat, schliesst man den Quetschhahn und öffnet den zu dem Messrohr führenden Gashahn; die entwickelte Kohlensäure treibt nun das Wasser nach dem Sammelbehälter und würde durch das Steigen in demselben einen Druck erzeugen, welcher vermieden wird, wenn man das Sammelgefäss so tief stellt, dass nach Beendigung des Versuchs der Wasserspiegel in dem Gefäss und in dem Messrohr gleich hoch steht. Nach genau $^1/_2$ Stunde unterbricht man den Versuch, indem man den zu dem Messrohr führenden Hahn schliesst, stellt nun den Wasserspiegel durch Verschieben des Sammelgefässes in diesem und dem Messrohr genau gleich und liest die entwickelten Kubikcentimeter Kohlensäure ab.

[1]) Z. f. Spiritusind. 1882, S. 226; 1883, S. 965; 1884, S. 135; 1885, S. 533.

[2]) Der Apparat kann von jeder Handlung chem. Apparate bezogen werden.

Gute Presshefe soll mindestens eine Triebkraft von 250 haben.

Dieses Verfahren gestattet die Ausführung mehrerer Bestimmungen in verhältnismässig kurzer Zeit und liefert Zahlen, welche für die Praxis ausreichend sind.

VII. Untersuchung des Lutters und der Schlempe.

Diese Untersuchung dient zur Kontrolle der Destillirapparate. Der auf Normaltemperatur (15° C.) gebrachte Lutter wird direkt mittels eines sogenannten Lutterprobers gespindelt (vergl. Alkoholbestimmung in reifer Maische). Ist der zu untersuchende Lutter stark trübe oder sonstwie verunreinigt, so muss er destillirt werden. In diesem Fall ist vorherige Neutralisation zu empfehlen.

In der Schlempe erfolgt ebenfalls Alkoholbestimmung durch Destillation. Man destillirt ein grösseres Quantum, 1 bis 2 Liter, sehr langsam, unter Verwendung eines 200 ccm-Kölbchens als Vorlage. Die Anzeige des Lutterprobers ist dann durch 5 resp. 10 zu dividiren. Bei der Probenahme von Lutter und Schlempe ist darauf zu achten, dass sofortige Abkühlung vorgenommen wird. Die Schlempe soll nicht dem Reservoir, sondern direkt dem Apparat entnommen werden.

VIII. Alkoholometrie.

Die Bestimmung des Alkohols im Spiritus geschieht durch Ermittelung des specifischen Gewichts. Zu letzterem Zwecke bedient man sich im Laboratorium des Aräometers, der Westphal'schen Waage oder des Pyknometers. Da reiner absoluter Alkohol bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0,79425 besitzt, so muss der Gehalt eines Spiritus an Alkohol ein um so grösserer sein, je niedriger das specifische Gewicht des Spiritus ist. Der dem gefundenen specifischen Gewicht entsprechende Alkoholgehalt, ausgedrückt in Volum- oder Gewichtsprocenten, wird in der Tafel zur Ermittelung des Alkoholgehaltes von Alkohol-Wassermischungen aus dem specifischen Gewicht von K. Windisch[1]) abgelesen.

In der Praxis bedient man sich zur Feststellung des Alkoholgehalts von Alkohol-Wassermischungen des Alkoholometers. Das in Deutschland zulässige Alkoholometer giebt Gewichtsprocente an. Da das specifische Gewicht einer Flüssigkeit um so geringer ist, je höher

[1]) Verlag von J. Springer in Berlin. In etwas abgekürzter Form im Kapitel „Wein" d. B. wiedergegeben.

die Temperatur und umgekehrt, so muss die Spindelung entweder bei derjenigen Temperatur, für welche das Instrument eingerichtet ist — Normaltemperatur = 15° C. — ausgeführt werden, oder wenn bei einer anderen Temperatur die Spindelung geschieht, so muss eine Korrektion auf die Normaltemperatur stattfinden. Zu dieser Korrektion dient die von der Kaiserl. Normal-Aichungskommission herausgegebene Tafel zur Ermittelung des Alkoholgehaltes von Spiritusmischungen[1]).

Diese Tafel dient ferner bei der steueramtlichen Abfertigung zur Ermittelung des Gehalts an reinem Alkohol (in Liter ausgedrückt) aus dem Nettogewicht und der wahren Stärke[2]).

Die in Deutschland für den Spiritushandel übliche Einheit ist das Literprocent. Ein Literprocent = 10 ccm absoluten Alkohols. Die grössere Einheit stellen 10000 Literprocent = 1 Hektoliter absoluten Alkohols dar.

Da der zur Verfügung stehende beschränkte Raum es nicht gestattet, näher auf die Alkoholometrie einzugehen, verweisen wir im Uebrigen auf die bereits citirten Specialwerke der Spiritusfabrikation sowie auf nachfolgende Anleitungen und Tafeln, welche sämmtlich im Verlag von J. Springer in Berlin erschienen sind:

H. Homann, Das Gewichtsalkoholometer und seine Anwendung:

F. Plato, Tafel zur Umrechnung der Volumenprocente in Gewichtsprocente und der Gewichtsprocente in Volumenprocente bei Branntweinen;

F. Plato, Anleitung zum Mischen von Branntweinen nach Maass und Gewicht mit dem Volumen- und dem Gewichtsalkoholometer.

Ferner auf den Abdruck „Wein“ in diesem Bande.

IX. Untersuchung des Rohspiritus und des rektificirten Spiritus auf Reinheit.

Die hier in Betracht kommenden Methoden zur Bestimmung des Fuselöls sowie zum Nachweis anderer Verunreinigungen (Aldehyd, Furfurol etc.) sind im Kapitel „Branntwein und Liköre“, S. 442 u. f. beschrieben.

X. Untersuchung der Denaturirungsmittel.

In Deutschland bestehen über die Untersuchung der Denaturirungsmittel folgende amtliche Vorschriften:

---

[1]) Verlag von J. Springer in Berlin.

[2]) Diese beiden Tafeln sind nebst anderen auch enthalten in der Anleitung zur steueramtlichen Ermittelung des Alkoholgehaltes im Branntwein. Verlag von J. Springer in Berlin.

Die Beschaffenheit der Bestandtheile des allgemeinen Denaturirungsmittels.

1. Der Holzgeist. Der Holzgeist soll farblos oder schwach gelblich gefärbt sein. Bei der Destillation von 100 Raumtheilen des Holzgeistes sollen bei dem normalen Barometerstand von 760 mm Quecksilberdruck bis zu einer Temperatur von 75° des hunderttheiligen Thermometers mindestens 90 Raumtheile übergegangen sein. Der Holzgeist soll mit Wasser ohne wesentliche Trübung in jedem Verhältniss mischbar sein. Der Gehalt des Holzgeistes an Aceton soll 30 % übersteigen. Der Holzgeist soll wenigstens 1 %, aber nicht mehr als 1,5 % an Brom entfärbenden Bestandtheilen enthalten.

2. Die Pyridinbasen. Das Pyridinbasengemisch soll farblos oder schwach gelblich gefärbt sein. Sein Wassergehalt soll 10 % nicht übersteigen. Bei der Destillation von 100 Raumtheilen des Gemisches sollen bei dem normalen Barometerstand von 760 mm bis zu einer Temperatur von 140° des hunderttheiligen Thermometers mindestens 90 Raumtheile übergegangen sein. Das Gemisch soll mit Wasser ohne wesentliche Trübung in jedem Verhältniss mischbar und frei von Ammoniak sein.

Anleitung zur Prüfung des Holzgeistes und der Pyridinbasen.

I. Holzgeist.

1. Farbe. Die Farbe des Holzgeistes soll nicht dunkler sein als die einer Auflösung von 2 ccm Zehntelnormaljodlösung in 1 l destillirten Wassers.

2. Siedetemperatur. 100 ccm Holzgeist werden in einen Metallkolben gebracht; auf den Kolben ist ein mit Kugel versehenes Siederohr aufgesetzt, welches durch einen seitlichen Stutzen mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist; durch die obere Oeffnung wird ein amtlich beglaubigtes Thermometer mit hunderttheiliger Skala eingeführt, dessen Quecksilbergefäss bis unterhalb des Stutzens hinabreicht. Der Kolben wird so mässig erhitzt, dass das übergegangene Destillat aus dem Kühler tropfenweise abläuft. Das Destillat wird in einem graduirten Glascylinder aufgefangen und es sollen, wenn das Thermometer 75° zeigt, bei normalem Barometerstand mindestens 90 ccm übergegangen sein.

Weicht der Barometerstand vom normalen ab, so soll für je 30 mm 1° in Anrechnung gebracht werden, also z. B. sollen bei 770 mm 90 ccm bei 75,30, bei 750 mm 90 ccm bei 74,70° C. übergegangen sein.

3. Mischbarkeit mit Wasser. 20 ccm Holzgeist sollen mit 40 ccm Wasser eine klare oder doch nur schwach opalisirende Masse geben.

4. Abscheidung mit Natronlauge. Beim Durchschütteln von 20 ccm Holzgeist mit 40 ccm Natronlauge von 1,3 spec. Gew. sollen nach ½ Stunde mindestens 5 ccm des Holzgeistes abgeschieden werden.

5. Gehalt an Aceton. 1 ccm einer Mischung von 10 ccm Holzgeist mit 90 ccm Wasser wird in einem engen Mischcylinder mit 10 ccm Doppelnormalnatronlauge (80 g Natriumhydroxyd in 1 l) durchgeschüttelt. Darauf werden 5 ccm Doppelnormaljodlösung (254 g Jod in 1 l) unter erneutem Schütteln hinzugefügt. Das sich ausscheidende Jodoform wird mit 10 ccm Aether vom spec. Gew. 0,722 unter kräftigem Schütteln aufgenommen. Von der nach kurzer Ruhe sich abscheidenden Aetherschicht werden 5 ccm mittels einer Pipette auf ein gewogenes Uhrglas gebracht und auf diesem langsam verdunstet. Dann wird das Uhrglas 2 Stunden über Schwefelsäure gestellt und gewogen. Die Gewichtszunahme soll nicht weniger als 0,07 g betragen.

6. Aufnahmefähigkeit für Brom. 100 ccm einer Lösung von Kaliumbromat und Kaliumbromid, welche nach der unten folgenden Anweisung hergestellt ist, werden mit 20 ccm einer in der gleichfalls unten angegebenen Weise verdünnten Schwefelsäure versetzt. Zu diesem Gemisch, das eine Bromlösung von 0,703 g Brom darstellt, wird aus einer in 0,1 ccm getheilten Bürette unter fortwährendem Umrühren so lange Holzgeist hinzugesetzt, bis dauernde Entfärbung eintritt. Zur Entfärbung sollen nicht mehr als 30 ccm und nicht weniger als 20 ccm Holzgeist erforderlich sein.

Die Prüfungen der Aufnahmefähigkeit für Brom sind stets bei vollem Tageslichte auszuführen.

Anweisung zur Herstellung der Bestandtheile der Bromlösung.

a) Bromsalze. Nach wenigstens zweistündigem Trocknen bei 100° und Abkühlenlassen im Exsikkator werden 2,447 g Kaliumbromat und 8,719 g Kaliumbromid, welche vorher auf ihre Reinheit geprüft sind, abgewogen und in Wasser gelöst. Die Lösung wird zu 1 l aufgefüllt.

b) Verdünnte Schwefelsäure. 1 Volum koncentrirter Schwefelsäure wird mit 3 Volumen Wasser gemischt. Das Gemisch lässt man erkalten.

II. Pyridinbasen.

1. Farbe: wie bei Holzgeist.

2. Verhalten gegen Kadmiumchlorid. 10 ccm einer Lösung von 1 ccm Pyridinbasen in 100 ccm Wasser werden mit 5 ccm einer 5%-igen wässerigen Lösung von wasserfreiem, geschmolzenem Kadmiumchlorid versetzt und kräftig geschüttelt; es soll alsbald eine deutliche krystallinische Ausscheidung eintreten. Mit 5 ccm Nessler'schem Reagens sollen 10 ccm derselben Pyridinbasenlösung einen weissen Niederschlag geben.

3. Siedetemperatur. Man verfährt wie beim Holzgeist, doch

soll das Destillat, erst wenn das Thermometer auf 140° gestiegen ist, mindestens 90 ccm betragen.

4. Mischbarkeit mit Wasser. Wie beim Holzgeist.

5. Wassergehalt. Beim Durchschütteln von 20 ccm Basen und 20 ccm Natronlauge von 1,4 spec. Gewicht sollen nach einigem Stehenlassen mindestens 18,5 ccm der Basen abgeschieden werden.

6. Titration der Basen. 1 ccm Pyridinbasen, in 10 ccm Wasser gelöst, werden mit Normalschwefelsäure versetzt, bis ein Tropfen der Mischung auf Kongopapier einen deutlich blauen Rand hervorruft, der alsbald wieder verschwindet Es sollen nicht weniger als 10 ccm der Säurelösung bis zum Eintritt dieser Reaktion verbraucht werden.

Zur Herstellung des Kongopapiers wird Filtrirpapier durch eine Lösung von 1 g Kongoroth in 1 Liter Wasser gezogen und getrocknet.

Anleitung zur Untersuchung anderweitiger Denaturirungsmittel.

I. Thieröl.

1. Farbe. Die Farbe des Thieröls soll schwarzbraun sein.

2. Siedetemperatur. Werden 100 ccm in der für den Holzgeist angegebenen Weise destillirt, so sollen unter 90° nicht mehr als 5 ccm, bis 180° aber wenigstens 50 ccm übergehen.

3. Pyrrolreaktion. 2,5 ccm einer 1%-igen alkoholischen Lösung des Thieröls werden mit Alkohol auf 100 ccm verdünnt. Bringt man in 10 ccm dieser Lösung, die 0,025 % Thieröl enthält, einen mit koncentrirter Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspahn, so soll derselbe nach wenigen Minuten deutliche Rothfärbung zeigen.

4. Verhalten gegen Quecksilberchlorid. 5 ccm der 1%-igen alkoholischen Lösung des Thieröls sollen beim Versetzen mit 5 ccm einer 2%-igen alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid alsbald eine voluminöse flockige Fällung geben. 5 ccm der 0,025%-igen alkoholischen Lösung von Thieröl mit 5 ccm der Quecksilberchloridlösung versetzt, soll alsbald noch eine deutliche Trübung zeigen.

II. Terpentinöl.

1. Specifisches Gewicht. Das specifische Gewicht des Terpentinöls soll zwischen 0,855 und 0,865 bei 15° liegen.

2. Siedetemperatur. Werden 100 ccm in der für den Holzgeist angegebenen Weise destillirt, so sollen unter 150° nicht mehr als 5 ccm, bis 160° aber mindestens 90 ccm übergehen.

3. Mischbarkeit mit Wasser. 20 ccm Terpentinöl werden mit 20 ccm Wasser kräftig geschüttelt. Wenn nach einigem Stehen beide Schichten sich getrennt haben und klar geworden sind, so soll die obere wenigstens 19 ccm betragen.

III. Aether.

1. Specifisches Gewicht. Das specifische Gewicht des Aethers soll nicht mehr als 0,730 betragen.

2. Mischbarkeit mit Wasser. 20 ccm Aether werden mit 20 ccm Wasser kräftig geschüttelt. Nach dem Absetzen soll die Aetherschicht wenigstens 18 ccm betragen.

IV. Schellacklösung.

10 g der Lösung sollen beim Verdunsten auf dem Wasserbade und nach darauf folgendem Erhitzen des eingedampften Rückstandes im Trockenschranke während einer halben Stunde auf eine Temperatur von 100—105° mindestens 3,3 g Schellack hinterlassen.

Anleitung zur Untersuchung von Lavendelöl und Rosmarinöl für steueramtliche Zwecke.

Durch Bundesrathsbeschluss vom 21. Juni 1888 darf dem allgemeinen Denaturirungsmittel von den zur Zusammensetzung desselben ermächtigten Fabriken als Geruchskorrigens ein Zusatz von 40 g Lavendelöl oder 60 g Rosmarinöl, auf je 1 Liter, beigemengt werden. Die Untersuchung dieser Oele hat nach folgender Anleitung zu geschehen:

I. Lavendelöl.

1. Farbe und Geruch. Die Farbe des Lavendelöles soll die des Denaturirungsholzgeistes sein. Das Oel soll den charakteristischen Geruch der Lavendelblüthen zeigen.

2. Specifisches Gewicht. Das specifische Gewicht des Lavendelöles soll bei 15° des hunderttheiligen Thermometers zwischen 0,875 und 0,900 liegen.

3. Siedetemperatur. Bei der Destillation des Oeles in der beim Holzgeist beschriebenen Weise sollen unter 160° nicht mehr als 5 ccm, bis 230° nicht weniger als 90 ccm übergegangen sein.

4. Löslichkeit in Alkohol. 10 ccm Lavendelöl sollen sich bei einer Temperatur von 20° in 70 ccm Spiritus mit dem Alkoholgehalt von 80 % nach Tralles oder 73,5 Gewichtsprocenten klar lösen.

II. Rosmarinöl.

1. Farbe und Geruch. Die Farbe des Rosmarinöles soll die des Denaturirungsholzgeistes, der Geruch kampherartig sein.

2. Specifisches Gewicht. Das specifische Gewicht des Rosmarinöles soll bei 15° des hunderttheiligen Thermometers zwischen 0,880 und 0,900 liegen.

3. Siedetemperatur. Bei der Destillation des Oeles in der beim Holzgeist beschriebenen Weise sollen unter 160° nicht mehr als 5 ccm, bis 200° nicht weniger als 90 ccm übergegangen sein.

4. Löslichkeit in Alkohol. 10 ccm Rosmarinöl sollen sich bei einer Temperatur von 20° in 120 ccm Spiritus mit dem Alkoholgehalt von 80% nach Tralles oder 73,5 Gewichtsprocenten klar lösen.

XI. Anleitung zur Prüfung des Fuselöles.

Nach einer Bestimmung des Bundesraths müssen alle Nebenerzeugnisse der Spiritusreinigungsanstalten, welche steuerfrei in den Verkehr übergehen sollen, mindestens 75% an eigentlichen Oelen enthalten. Die Prüfung geschieht nach folgender Anleitung:

In ein reines und trockenes Probirglas wird bis zu einem dem Volumen von 30 ccm entsprechenden Striche Chlorcalciumlösung vom spec. Gew. 1,225 gebracht; sodann wird bis zu einem dem Volumen von 40 ccm entsprechenden Striche das zu untersuchende Fuselöl aufgefüllt. Hierauf wird das Glas mit einem gut passenden Kork verschlossen und eine Minute lang kräftig durchgeschüttelt. Man stellt alsdann das Gefäss senkrecht auf und lässt die beiden Schichten sich sondern. Etwa an den Wänden sitzende Oeltröpfchen entfernt man durch sanftes, senkrechtes Klopfen auf die Handfläche oder durch Drehen der Röhre zwischen den Fingern. Haben sich nunmehr die beiden Schichten gesondert, so soll die obere Schicht nach unten hin wenigstens bis zu dem mit 32,5 ccm bezeichneten Striche reichen, also wenigstens dem Volumen von 7,5 ccm entsprechen. Demnächst werden in ein zweites trockenes Glas 100 ccm des zu untersuchenden Fuselöles gefüllt und demselben 5 ccm reines Wasser (destillirtes oder allenfalls Regenwasser) hinzugefügt. Wiederum wird das Glas mit einem gut passenden Kork verschlossen und eine Minute lang kräftig geschüttelt. Hierauf soll das Gemisch trübe erscheinen. Die bei diesem Verfahren zu verwendende Chlorcalciumlösung wird hergestellt, indem man 25 g wasserfreies Chlorcalcium in 100 ccm Wasser löst und die Lösung, falls sie nicht klar sein sollte, filtrirt.

XII. Methoden zur Bestimmung der Zuckerarten[1]).

Für die Spiritusindustrie kommen in Betracht:

1. Dextrose (als Umwandlungsprodukt der Stärke, des Dextrins und der Maltose durch Säuren),

2. Maltose (als Umwandlungsprodukt der Stärke durch Diastase),

3. Invertzucker, Gemenge von Dextrose und Lävulose (als Umwandlungsprodukt des Rohrzuckers durch Säuren oder Invertin),

4. Lävulose.

Sämmtliche genannten Zuckerarten reduciren alkalische Kupferlösung unter Ausscheidung von Kupferoxydul. Auf dieses Verhalten gründen sich die Bestimmungsmethoden der Zuckerarten. Die Menge des ausgeschiedenen Kupferoxyduls steht in bestimmtem Verhältniss zu der Menge des Zuckers, jedoch ist dieses Verhältniss nicht nur bei den verschiedenen Zuckerarten ein verschiedenes, sondern selbst bei ein und demselben Zucker ein variables, abhängig von der Koncentration der aufeinander einwirkenden Lösungen und von der Menge des in Lösung befindlichen Kupfers.

Zur Erreichung richtiger Zahlen ist daher eine genaue Einhaltung nachfolgender Vorschriften unerlässlich.

Bereitung der Lösungen.

69,278 g Kupfervitriol, welcher durch mehrmaliges Umkrystallisiren (1 mal aus verd. HNO_3) gereinigt ist, werden zu 1 l aufgelöst.

173 g Seignettesalz werden in 400 ccm Wasser gelöst und mit 100 ccm einer Natronlauge versetzt, die 516 g Natriumhydroxyd im Liter enthält[2]).

Diese nach Fehling's Vorschrift hergestellten Lösungen dienen zur Bestimmung von Maltose und Invertzucker. Für die Bestimmung der Dextrose schreibt Allihn eine andere Zusammensetzung der Seignettesalzlösung vor: 173 g Seignettesalz und 125 g Kaliumhydroxyd werden in Wasser gelöst und zu 500 ccm aufgefüllt.

Die nach Fehling's Vorschrift bereitete Lösung giebt jedoch bei Benutzung der Allihn'schen Tabelle ebenfalls brauchbare Resultate.

---

[1]) Wir verweisen ferner auf folgende Methoden: Maassanalytische Bestimmung der Zuckerarten nach Soxhlet (Journ. f. prakt. Chemie 1880, Bd. 21, S. 227); Gewichtsanalytische Bestimmung nach Kjeldahl (Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 4, 1; Ref. in Z. f. analyt. Chemie 1896, S. 344).

[2]) Die amtliche Anweisung zur Untersuchung des Weines enthält die Vorschrift: 346 g Seignettesalz und 103,2 g Natriumhydrat werden zu 1 l gelöst.

Zur Bestimmung der Lävulose nach Lehmann löst man 173 g Seignettesalz und 125 g Natriumhydroxyd zu 500 ccm auf.

Die Seignettesalz-Natronlauge muss stets frisch bereitet werden. Die Lösungen werden getrennt aufbewahrt und immer erst kurz vor Ausführung der Bestimmung zusammengemischt.

1. Bestimmung der Dextrose.

In einer Porzellanhenkelschale von etwa 250 ccm Inhalt werden 30 ccm Kupferlösung mit 30 ccm Seignettesalzlösung und 60 ccm Wasser gemischt und zum Sieden erhitzt. Zu der lebhaft siedenden Flüssigkeit werden 25 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit gegeben, welche nicht mehr als 1 % Dextrose enthalten darf, worauf noch 2 Minuten lang gekocht wird. Nachdem sich das Kupferoxydul etwas abgesetzt hat, filtrirt man schnell durch ein Soxhlet'sches Filtrirröhrchen oder den Gooch'schen Tiegel unter Anwendung der Wasserluftpumpe, wäscht mit heissem Wasser, Alkohol und Aether aus und wiegt entweder nach der Reduktion im Wasserstoff als metallisches Kupfer oder nach erfolgter Oxydation als Kupferoxyd. (Eine ausführliche Beschreibung der Bestimmung bringt das Kapitel „Zucker", S. 283).

Die Benutzung von Papierfiltern ist wegen der oft sehr schlechten Filtrirbarkeit der Lösungen nicht zu empfehlen; geschieht sie dennoch, so ist zu berücksichtigen, dass das Papier geringe Mengen Kupfer zurückbehält, welche man für die betreffende Papiersorte und für verschiedene Koncentrationen der Kupferlösung festzustellen hat. Das Kupferoxydul wird nach dem Verbrennen des Filters im Rose'schen Tiegel reducirt.

Die dem gefundenen Kupfer entsprechende Menge Dextrose liest man in nachstehender Tabelle ab.

Tabelle zur Bestimmung der Dextrose nach Allihn.

mg Kupfer	mg Dextrose	mg Kupfer	mg Dextrose	mg Kupfer	mg Dextrose	mg Kupfer	mg Dextrose	mg Kupfer	mg Dextrose
10	6·1	21	11·5	32	17·0	43	22·4	54	27·9
11	6·6	22	12·0	33	17·5	44	22·9	55	28·4
12	7·1	23	12·5	34	18·0	45	23·4	56	28·8
13	7·6	24	13·0	35	18·5	46	23·9	57	29·3
14	8·1	25	13·5	36	18·9	47	24·4	58	29·8
15	8·6	26	14·0	37	19·4	48	24·9	59	30·3
16	9·0	27	14·5	38	19·9	49	25·4	60	30·8
17	9·5	28	15·0	39	20·4	50	25·9	61	31·3
18	10·0	29	15·5	40	20·9	51	26·4	62	31·8
19	10·5	30	16·0	41	21·4	52	26·9	63	32·3
20	11·0	31	16·5	42	21·9	53	27·4	64	32·8

mg Kupfer	mg Dextrose	mg Kupfer	mg Dextrose	mg Kupfer	mg Dextrose	mg Kupfer	mg Dextrose	mg Kupfer	mg Dextrose
65	33·3	118	60·1	171	87·4	224	115·3	277	143·9
66	33·8	119	60·6	172	87·9	225	115·9	278	144·4
67	34·3	120	61·1	173	88·5	226	116·4	279	145·0
68	34·8	121	61·6	174	89·0	227	116·9	280	145·5
69	35·3	122	62·1	175	89·5	228	117·4	281	146·1
70	35·8	123	62·6	176	90·0	229	118·0	282	146 6
71	36·3	124	63·1	177	90·5	230	118·5	283	147·2
72	36·8	125	63·7	178	91·1	231	119·0	284	147·7
73	37·3	126	64·2	179	91·6	232	119·6	285	148·3
74	37·8	127	64·7	180	92·1	233	120·1	286	148·8
75	38·3	128	65·2	181	92·6	234	120·7	287	149·4
76	38·8	129	65·7	182	93·1	235	121·2	288	149·9
77	39·3	130	66·2	183	93·7	236	121·7	289	150·5
78	39·8	131	66·7	184	94·2	237	122·3	290	151·0
79	40·3	132	67·2	185	94·7	238	122·8	291	151·6
80	40·8	133	67·7	186	95·2	239	123·4	292	152·1
81	41·3	134	68·2	187	95·7	240	123·9	293	152·7
82	41·8	135	68·8	188	96·3	241	124·4	294	153·2
83	42·3	136	69·3	189	96·8	242	125·0	295	153·8
84	42·8	137	69·8	190	97·3	243	125·5	296	154·3
85	43·4	138	70·3	191	97·8	244	126·0	297	154·9
86	43·9	139	70·8	192	98·4	245	126·6	298	155·4
87	44·4	140	71·3	193	98·9	246	127·1	299	156·0
88	44·9	141	71·8	194	99·4	247	127·6	300	156·5
89	45·4	142	72·3	195	100·0	248	128·1	301	157·1
90	45·9	143	72·9	196	100·5	249	128·7	302	157·6
91	46·4	144	73·4	197	101·0	250	129·2	303	158·2
92	46·9	145	73·9	198	101·5	251	129·7	304	158·7
93	47·4	146	74·4	199	102·0	252	130·3	305	159·3
94	47·9	147	74·9	200	102·6	253	130·8	306	159·8
95	48·4	148	75·5	201	103·2	254	131·4	307	160·4
96	48·9	149	76·0	202	103·7	255	131·9	308	160·9
97	49·4	150	76·5	203	104·2	256	132·4	309	161·5
98	49·9	151	77·0	204	104·7	257	133·0	310	162·0
99	50·4	152	77·5	205	105·3	258	133·5	311	162·6
100	50·9	153	78·1	206	105·8	259	134·1	312	163·1
101	51·4	154	78·6	207	106·3	260	134·6	313	163·7
102	51·9	155	79·1	208	106·8	261	135·1	314	164·2
103	52·4	156	79·6	209	107·4	262	135·7	315	164·8
104	52·9	157	80·1	210	107·9	263	136·2	316	165·3
105	53·5	158	80·7	211	108·4	264	136·8	317	165·9
106	54·0	159	81·2	212	109·0	265	137·3	318	166·4
107	54·5	160	81·7	213	109·5	266	137·8	319	167·0
108	55·0	161	82·2	214	110·0	267	138·4	320	167·5
109	55·5	162	82·7	215	110·6	268	138·9	321	168·1
110	56·0	163	83·3	216	111·1	269	139·5	322	168·6
111	56·5	164	83·8	217	111·6	270	140·0	323	169·2
112	57·0	165	84·3	218	112·1	271	140·6	324	169·7
113	57·5	166	84·8	219	112·7	272	141·1	325	170·3
114	58·0	167	85·3	220	113·2	273	141·7	326	170·9
115	58·6	168	85·9	221	113·7	274	142·2	327	171·4
116	59·1	169	86·4	222	114·3	275	142·8	328	172·0
117	59·6	170	86·9	223	114·8	276	143·3	329	172·5

mg Kupfer	mg Dextrose	mg Kupfer	mg Dextrose	mg Kupfer	mg Dextrose	mg Kupfer	mg Dextrose	mg Kupfer	mg Dextrose
330	173·1	357	188·3	384	203·7	411	219·3	438	235·1
331	173·7	358	188·9	385	204·3	412	219·9	439	235·7
332	174·2	359	189·4	386	204·8	413	220·4	440	236·3
333	174·8	360	190·0	387	205·4	414	221·0	441	236·9
334	175·3	361	190·6	388	206·0	415	221·6	442	237·5
335	175·9	362	191·1	389	206·5	416	222·2	443	238·1
336	176·5	363	191·7	390	207·1	417	222·8	444	238·7
337	177·0	364	192·3	391	207·7	418	223·3	445	239·3
338	177·6	365	192·9	392	208·3	419	223·9	446	239·8
339	178·1	366	193·4	393	208·8	420	224·5	447	240·4
340	178·7	367	194·0	394	209·4	421	225·1	448	241·0
341	179·3	368	194·6	395	210·0	422	225·7	449	241·6
342	179·8	369	195·1	396	210·6	423	226·3	450	242·2
343	180·4	370	195·7	397	211·2	424	226·9	451	242·8
344	180·9	371	196·3	398	211·7	425	227·5	452	243·4
345	181·5	372	196·8	399	212·3	426	228·0	453	244·0
346	182·1	373	197·4	400	212·9	427	228·6	454	244·6
347	182·6	374	198·0	401	213·5	428	229·2	455	245·2
348	183·2	375	198·6	402	214·1	429	229.8	456	245·7
349	183·7	376	199·1	403	214·6	430	230·4	457	246·3
350	184·3	377	199·7	404	215·2	431	231·0	458	246·9
351	184·9	378	200·3	405	215·8	432	231·6	459	247·5
352	185·4	379	200·8	406	216·4	433	232·2	460	248·1
353	186·0	380	201·4	407	217·0	434	232·8	461	248·7
354	186·6	381	202·0	408	217·5	435	233·4	462	249·3
355	187·2	382	202·5	409	218·1	436	233·9	463	249·9
356	187·7	383	203·1	410	218·7	437	234·5		

2. Bestimmung der Maltose.

25 ccm Kupferlösung, 25 ccm Seignettesalzlösung und 25 ccm der nicht mehr als 1% Maltose enthaltenden Lösung werden in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt und 4 Minuten darin erhalten. Der weitere Gang der Analyse gestaltet sich wie bei Dextrose.

Wein hat nachstehende Tabelle für die Reduktionswerthe der Maltose ausgearbeitet.

Tabelle zur Bestimmung der Maltose nach E. Wein.

mg Kupfer	mg Maltose	mg Kupfer	mg Maltose	mg Kupfer	mg Maltose	mg Kupfer	mg Maltose	mg Kupfer	mg Maltose
30	25·3	38	32·2	46	39·1	54	46·1	62	53·1
31	26·1	39	33·1	47	40·0	55	47·0	63	53·9
32	27·0	40	33·9	48	40·9	56	47·8	64	54·8
33	27·9	41	34·8	49	41·8	57	48·7	65	55·7
34	28·7	42	35·7	50	42·6	58	49·6	66	56·6
35	29·6	43	36·5	51	43·5	59	50·4	67	57·4
36	30·5	44	37·4	52	44·4	60	51·3	68	58·3
37	31.3	45	38·3	53	45·2	61	52·2	69	59·2

mg Kupfer	mg Maltose	mg Kupfer	mg Maltose	mg Kupfer	mg Maltose	mg Kupfer	mg Maltose	mg Kupfer	mg Maltose
70	60·1	117	101·7	164	144·0	211	185·9	258	228·0
71	61·0	118	102·6	165	144·9	212	186·8	259	228·9
72	61·8	119	103·5	166	145·8	213	187·7	260	229·8
73	62·7	120	104·4	167	146·7	214	188·6	261	230·7
74	63·6	121	105·3	168	147·6	215	189·5	262	231·6
75	64·5	122	106·2	169	148·5	216	190·4	263	232·5
76	65·4	123	107·1	170	149·4	217	191·2	264	233·4
77	66·2	124	108·0	171	150·3	218	192·1	265	234·3
78	67·1	125	108·9	172	151·2	219	193·0	266	235·2
79	68·0	126	109·8	173	152·0	220	193·9	267	236·1
80	68·9	127	110·7	174	152·9	221	194·8	268	237·0
81	69·7	128	111·6	175	153·8	222	195·7	269	237·9
82	70·6	129	112·5	176	154·7	223	196·6	270	238·8
83	71·5	130	113·4	177	155·6	224	197·5	271	239·7
84	72·4	131	114·3	178	156·5	225	198·4	272	240·6
85	73·2	132	115·2	179	157·4	226	199·3	273	241·5
86	74·1	133	116·1	180	158·3	227	200·2	274	242·4
87	75·0	134	117·0	181	159·2	228	201·1	275	243·3
88	75·9	135	117·9	182	160·1	229	202·0	276	244·2
89	76·8	136	118·8	183	160·9	230	202·9	277	245·1
90	77·7	137	119·7	184	161·8	231	203·8	278	246·0
91	78·6	138	120·6	185	162·7	232	204·7	279	246·9
92	79·5	139	121·5	186	163·6	233	205·6	280	247·8
93	80·3	140	122·4	187	164·5	234	206·5	281	248·7
94	81·2	141	123·3	188	165·4	235	207·4	282	249·6
95	82·1	142	124·2	189	166·3	236	208·3	283	250·4
96	83·0	143	125·1	190	167·2	237	209·1	284	251·3
97	83·9	144	126·0	191	168·1	238	210·0	285	252·2
98	84·8	145	126·9	192	169·0	239	210·9	286	253·1
99	85·7	146	127·8	193	169·8	240	211·8	287	254·0
100	86·6	147	128·7	194	170·7	241	212·7	288	254·9
101	87·5	148	129·6	195	171·6	242	213·6	289	255·8
102	88·4	149	130·5	196	172·5	243	214·5	290	256·6
103	89·2	150	131·4	197	173·4	244	215·4	291	257·5
104	90·1	151	132·3	198	174·3	245	216·3	192	258·4
105	91·0	152	133·2	199	175·2	246	217·2	293	259·3
106	91·9	153	134·1	200	176·1	247	218·1	294	260·2
107	92·8	154	135·0	201	177·0	248	219·0	295	261·1
108	93·7	155	135·9	202	177·9	249	219·9	296	262·0
109	94·6	156	136·8	203	178·7	250	220·8	297	262·8
110	95·5	157	137·7	204	179·6	251	221·7	298	263·7
111	96·4	158	138·6	205	180·5	252	222·6	299	264·6
112	97·3	159	139·5	206	181·4	253	223·5	300	265·5
113	98·1	160	140·4	207	182·3	254	224·4		
114	99·0	161	141·3	208	183·2	255	225·3		
115	99·9	162	142·2	209	184·1	256	226·2		
116	100·8	163	143·1	210	185·0	257	227·1		

3. Bestimmung des Invertzuckers.

Die Ausführung dieser Bestimmung ist im Kapitel „Zucker“, S. 281 u. f., beschrieben.

4. Bestimmung der Lävulose.

25 ccm Kupferlösung, 25 ccm Seignettesalzlösung (Bereitung siehe S. 429) und 50 ccm Wasser werden zum Sieden erhitzt. Nachdem 25 ccm der Lävuloselösung, welche nicht mehr als 1%-ig sein darf, zugesetzt sind, wird noch 15 Minuten im Sieden unterhalten.

Tabelle zur Bestimmung der Lävulose nach Lehmann.

mg Kupfer	mg Lävulose	mg Kupfer	mg Lävulose	mg Kupfer	mg Lävulose	mg Kupfer	mg Lävulose	mg Kupfer	mg Lävulose
20	7·15	100	54·39	180	104·39	260	157.88	340	214.73
30	12·87	110	60·52	190	110·86	270	164·51	350	222·21
40	18·74	120	66·72	200	117·36	280	171·44	360	229·76
50	24·59	130	72·81	210	123·92	290	178·53	370	237·39
60	30·48	140	79·01	220	130·36	300	185·63	380	244·43
70	36·40	150	85·31	230	137·23	310	192·81		
80	42·37	160	91·63	240	143·97	320	199·97		
90	48·38	170	97·99	250	150·76	330	207·36		

Branntwein und Liköre[1]).

Von

Dr. G. Schüle,

Kgl. technologisches Institut Hohenheim.

— —

Die Spirituosen sind alkoholreiche, aus vergohrenen Maischen oder sonstigen vergohrenen Flüssigkeiten durch Destillation gewonnene Getränke. Je nachdem diese Destillate unverändert (höchstens durch Wasserzusatz auf eine geeignete Koncentration gebracht) oder mit Zucker resp. Pflanzenextrakten vermischt zum Genuss gelangen, unterscheidet man die eigentlichen Branntweine und die Liköre. Bei den letzteren bezeichnet man die zuckerreichen, mit aromatischen Stoffen versetzten als eigentliche Liköre im Gegensatz zu den zuckerarmen, mit Pflanzenextrakten vermischten Bitter-Likören. Da die Spirituosen, abgesehen von ihren künstlichen Zuthaten, im Wesentlichen nur einen Theil von vergohrenen Flüssigkeiten darstellen, so muss sich auch ihre Untersuchung derjenigen solcher Flüssigkeiten (z. B. Wein) in vieler Beziehung anschliessen, nur hinsichtlich des Extraktes ist bei den Likören eine besondere Prüfung erforderlich.

Bei der Untersuchung sind die einzelnen Bestandtheile in Gewichtsprocenten, d. h. Gramme in 100 g anzugeben; bei den Likören ist es jedoch zweckmässig, zugleich den Gehalt pro Liter, d. h. Gramme in 1000 ccm zu berechnen.

Alle volumetrischen Bestimmungen sind auf die Normaltemperatur 15 ° C. zu beziehen.

---

[1]) Bei den Kapiteln: Branntwein, Liköre und Essig sind „die Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln für das Deutsche Reich vom Jahre 1899“ berücksichtigt worden.

Untersuchungsmethoden.

1. Bestimmung des specifischen Gewichts.

Das specifische Gewicht wird in üblicher Weise mit Hülfe des Pyknometers (dessen Hals nicht mehr als 6 mm lichte Weite haben darf; vgl. auch S. 444), oder mit der grossen Westphal'schen Waage bestimmt.

2. Bestimmung des Alkohols.

Bei den ganz extraktarmen, eigentlichen Branntweinen ergiebt sich der Alkoholgehalt unmittelbar aus dem specifischen Gewicht mit Hülfe der Tabelle von K. Windisch[1]) und zwar Gramme Alkohol in 100 ccm Branntwein. Um zu erfahren, wieviel Gramm Alkohol 100 g untersuchte Substanz enthalten, muss die gefundene Alkoholzahl noch durch das specifische Gewicht des Branntweins dividirt werden.

Wenn man eine genügende Menge von Branntwein zur Verfügung hat, kann die Bestimmung des specifischen Gewichts und des Alkohols mit dem Alkoholometer ausgeführt werden. Es sind hierzu die amtlich geaichten Normalinstrumente, oder genau nach solchen geprüfte, gewöhnliche Alkoholometer und die bekannten Reduktionstabellen auf Normaltemperatur zu benutzen.

Bei Likören und allen extraktreichen Spirituosen muss der Alkohol durch Destillation bestimmt werden. In einem 100 ccm-Messkölbchen misst man bei 15° C. 100 ccm des zu untersuchenden Branntweins ab, giebt diese Flüssigkeit in einen Destillirkolben, spült den im Messkölbchen zurückbleibenden Rest von Branntwein mit ca. 25 ccm destillirtem Wasser nach und destillirt in dasselbe Messkölbchen, in welchem der Branntwein abgemessen wurde, annähernd 100 ccm über, ergänzt das Destillat mit destillirtem Wasser bei 15° C. auf 100 ccm und bestimmt mit dem Pyknometer das specifische Gewicht. Oder man verfährt wie bei Wein, indem man den von der Bestimmung des specifischen Gewichts her noch im Pyknometer befindlichen Branntwein in einen ca. 200 ccm haltenden Destillirkolben giesst, 3 mal mit destillirtem Wasser nachspült und in das Pyknometer selbst zurück destillirt. Bei sehr alkoholreichen Branntweinen werden 25 ccm in den Destillirkolben abgemessen, zu annähernd 60 ccm mit Wasser gebracht und wie oben in ein Pyknometer abdestillirt.

Aus Spirituosen mit einem Gehalt an aromatischen Stoffen müssen die ätherischen Oele und Ester vor der Alkoholbestimmung mit Koch-

[1]) Tafel zur Ermittelung des Alkoholgehaltes von Alkohol-Wassermischungen aus dem specifischen Gewicht. Verlag von Julius Springer, Berlin 1893 s. auch im Kap. „Wein".

salz abgeschieden werden, wobei nach den Vorschriften der amtlichen Verordnung vom 8. December 1891[1]) folgendermassen zu verfahren ist.

Eine ca. 300 ccm fassende, mit Glasstöpsel versehene Bürette wird bis zum Theilstrich 30 ccm mit gewöhnlichem, körnigem (nicht pulverisirtem!) Kochsalz gefüllt. Sodann werden genau 100 ccm des zu untersuchenden Fabrikats in die Bürette gegeben, mit Wasser bis zum Theilstrich 270 aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und unter kräftigem Schütteln so lange Kochsalz zugesetzt, bis auf dem Boden der Bürette eine Schicht ungelöstes Salz in Höhe von einigen Millimetern dauernd zurückbleibt. Anhaltendes, kräftiges Schütteln ist erforderlich, damit eine vollständig gesättigte Salzlösung entsteht. Die Bürette wird alsdann senkrecht in einen Halter gespannt und bleibt etwa $^1/_2$ Stunde lang in Ruhe, wobei sich ätherische Oele, Ester etc. als eine dünne, ölige, an der Oberfläche schwimmende Schichte ausscheiden. Diese Absonderung wird durch öfteres Anklopfen an die Bürette beschleunigt; auch werden dadurch die etwa an der Wandung der Bürette haftenden Tröpfchen von ätherischem Oel zum Aufsteigen gebracht.

Nach Verfluss von $^1/_2$ Stunde wird die Menge der alkoholischen Salzlösung festgestellt (die ölige Schichte der aromatischen Bestandtheile enthält keinen Alkohol und darf daher nicht mitgemessen werden!); die Hälfte der alkoholhaltigen Salzlösung lässt man langsam in einen Destillirkolben fliessen und destillirt in eine geeignete Vorlage wie üblich.

Die abgeschiedenen ätherischen Oele können in Aether gelöst und zur weiteren Untersuchung verwendet werden.

Zur Verhütung des Schäumens der kochenden Flüssigkeiten beim Destilliren setzt man diesen etwas Tannin zu; bei etwaigem Stossen leistet ein Zusatz von haselnussgrossen Marmor- oder Bimssteinstückchen oder von Platindraht gute Dienste. Wenn auch dies versagt, muss im Wasserdampfstrom destillirt werden. In letzterem Falle ist eine nochmalige, aber direkte Destillation (ohne Zuhülfenahme eines Dampfstromes) anzurathen, unerlässlich ist eine solche, wenn in das Destillat flüchtige Säuren mit übergegangen sind. Die flüchtige Säure ist vor Wiederholung der Destillation zu neutralisiren.

3. Bestimmung des Extraktes und der Asche.

Lässt ein niedriges specifisches Gewicht auf einen nur geringen Extraktgehalt schliessen, so werden 100 ccm Branntwein in einer flachen Platinschale langsam abgedampft und wie bei Wein $2^1/_2$ Stunden im

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie, Bd. 31, A.V., S. 12.

Dampftrockenschrank getrocknet. Bei zuckerreichen Likören ist die anzuwendende Menge so zu bemessen, dass der Trockenrückstand nicht über 2 g beträgt. Man nimmt daher bei sehr süssen Likören nur 5 g, bei weniger süssen ca. 10 g zur Extraktbestimmung und verfährt wie oben. Bei den Likören ist die für die direkte Extraktbestimmung zu verwendende Menge durch Wägen, nicht durch Abmessen zu bestimmen und das Abdampfen darf anfangs nur langsam geschehen, um Verluste zu vermeiden.

Die direkte Methode der Extraktbestimmung hat den Nachtheil, dass bei zuckerreichen Likören ein Trocknen des Extraktes bis zum gleichbleibenden Gewicht manchmal nur schwer und häufig garnicht durchführbar ist; man thut daher besser, in diesem Falle den Extraktgehalt nach der indirekten Methode zu bestimmen. 50 ccm Likör werden mit 25 ccm destillirtem Wasser auf das $1^1/_2$ fache verdünnt, der Alkohol verdampft und mit destillirtem Wasser wieder auf 50 ccm gebracht, gut gemischt, das specifische Gewicht festgestellt und aus der für Wein officiell aufgestellten Tabelle der Extrakt gefunden.

Oder man entgeistet eine abgewogene Menge Likör, etwa 70 bis 100 g, und füllt mit destillirtem Wasser zum ursprünglichen Gewicht auf, mischt vollständig, bestimmt das specifische Gewicht und ermittelt aus der Extrakttafel von Dr. Karl Windisch[1]) den diesem entsprechenden Extraktgehalt.

Zur Bestimmung der Mineralbestandtheile wird der Extrakt wie bei Wein verascht und die Asche nach bekannten Methoden auf die einzelnen Bestandtheile, hauptsächlich giftige Metalle, untersucht.

4. Bestimmung der freien Säuren.

In den Branntweinen können alle, schon im Rohmaterial vorhandenen oder erst bei der Gährung entstandenen flüchtigen Säuren enthalten sein. Neben Essigsäure, treten Ameisensäure, Buttersäure, Kaprinsäure, in einzelnen Fällen Blausäure und manchmal auch Kohlensäure auf. In betrügerischer Absicht wird den Branntweinen mitunter Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt, um das sogenannte Perlen hervorzubringen, oder um den Geschmack zu verbessern resp. zu verschärfen. Die Salzsäure wird alsdann im Destillat mit Silbernitrat, die Schwefelsäure im Rückstand mit Chlorbaryum oder mit einigen Tropfen einer 0,01 %-igen Methylviolettlösung nachgewiesen. Vergl. Nachweis freier Mineralsäuren im Essig.

---

[1]) Tafel zur Ermittelung des Zuckergehaltes wässeriger Zuckerlösungen aus der Dichte bei 15° C. Verlag von Julius Springer, Berlin 1896.

Bestimmung der Gesammtsäure.

Vor der Bestimmung der Gesammtsäure ist der Branntwein zunächst mit Kalkwasser auf Kohlensäure zu prüfen und wenn solche vorhanden, dieselbe durch Erhitzen bis zum Kochen, nöthigenfalls durch Kochen am Rückflusskühler, zu entfernen. Von dem kohlensäurefreien Branntwein werden alsdann 50 ccm mit $^1/_{10}$ Normallauge titrirt. Bei farblosen und schwach gefärbten Spirituosen dient Phenolphtaleïn als Indikator; bei dunkel gefärbten muss nach der Tüpfelmethode unter Anwendung von empfindlichem, violettem Lackmuspapier titrirt werden. Alkoholreiche Spirituosen sind mit Wasser zu verdünnen und eine 50 ccm ursprünglicher Flüssigkeit entsprechende Menge zu titriren. Die Gesammtsäure wird als Essigsäure auf Gewichtsprocente berechnet. 1 ccm $^1/_{10}$ Normallauge = 0,006 g Essigsäure.

Bestimmung der einzelnen flüchtigen Säuren.

Nach E. Sell[1]) wird die alkoholische Flüssigkeit entgeistet, die flüchtigen Säuren werden abdestillirt und das saure Destillat wird der Reihe nach auf Kaprinsäure, Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure untersucht. Zur Isolirung der Kaprinsäure wird das Destillat durch mehrmaliges Schütteln mit Aether ausgezogen, der Aetherauszug in einem tarirten Trockengläschen verdunstet, der Rückstand gewogen und als Kaprinsäure berechnet.

Die Ameisensäure kann nach Porter und Ruyssen[2]) durch Reduktion von Quecksilberchlorid bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird das wässerige, kaprinsäurefreie Destillat neutralisirt und mit Quecksilberchlorid auf dem Wasserbad erwärmt, wobei das Quecksilberchlorid nach der Gleichung

$$2\,Hg\,Cl_2 + H\,.\,CO\,.\,OH = Hg_2\,Cl_2 + 2\,H\,Cl + CO_2$$

zu unlöslichem Quecksilberchlorür reducirt wird; dieses wird auf einem tarirten Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. 1 g $Hg_2\,Cl_2$ = 0,098 g Ameisensäure.

Nach Macnair[3]) erhält man die Menge der Ameisensäure dadurch, dass man das von Kaprinsäure befreite Säuregemisch titrirt, hierauf die Ameisensäure durch 10 Minuten langes Kochen mit einem Gemisch von 12 g Kaliumbichromat, 30 g koncentrirter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser oxydirt, wobei Essigsäure und Buttersäure unverändert bleiben. Destillirt man die letzteren ab und titrirt dieselben, so ergiebt sich aus der Differenz der Titration vor und nach der Oxydation die Ameisensäure.

---

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt 1891, Bd. 7, S. 235.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. 16, S. 250.

[3]) Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. 27, S. 298.

Das von Kaprinsäure und Ameisensäure befreite Destillat wird mit Barytwasser genau neutralisirt, zur Trockne eingedampft und der Rückstand bei 30° C. mit absolutem Alkohol behandelt, wobei buttersaurer Baryt in Lösung geht und Baryumacetat zurückbleibt. Die vom Alkohol befreiten Salze werden, jedes für sich, mit einer genügenden Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die freiwerdende Essig- bezw. Buttersäure abdestillirt und titrirt. 1 ccm $^1/_{10}$ Normalalkali = 0,0088 g Buttersäure.

Die Blausäure kommt im Branntwein sowohl in freiem Zustande (Kirschwasser) als auch in gebundener Form (z. B. im Zwetschgenbranntwein) vor.

Zum Nachweis der freien Blausäure werden 5 ccm Branntwein in einem Reagensglas mit einigen Tropfen frisch bereiteter Guajaktinktur und 2 Tropfen stark verdünnter Kupfersulfatlösung versetzt und die Flüssigkeiten durch Stürzen des Glases rasch gemischt. Ist freie Blausäure vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit blau.

Die gebundene Blausäure wird nachgewiesen, indem man 5 ccm Branntwein mit Alkalilauge alkalisch macht und nach 5 Minuten Essigsäure bis zur ganz schwach sauren Reaktion zufügt; die nunmehr in freiem Zustande vorhandene Blausäure wird wie oben erkannt. Sind gleichzeitig freie und gebundene Blausäure vorhanden, so giebt der mit Alkalilauge behandelte Branntwein eine, seinem Gehalt an gebundener Blausäure entsprechende, intensivere Blaufärbung, als die gleiche Menge des direkt mit Kupferguajaktinktur behandelten Branntweins. Beim Verdünnen des Branntweins mit Wasser tritt dieser Unterschied meistens noch deutlicher hervor.

Bestimmung der freien Blausäure: 200—500 ccm Branntwein werden mit einer abgemessenen aber überschüssigen Menge einer schwachen titrirten Silbernitratlösung (etwa $^1/_{50}$ normal) versetzt, die Flüssigkeit wird zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt, filtrirt und im Filtrat das überschüssige Silber durch Titriren mit einer verdünnten Rhodanammoniumlösung von bekanntem Gehalt unter Verwendung von Eisenalaun als Indikator bestimmt. Was beim Zurücktitriren weniger an Silber gefunden wird, als vorher zugesetzt wurde, entspricht der Blausäure (vgl. die analoge Bestimmung von Chlor, Bd. I S. 115).

Bestimmung der gesammten Blausäure: 200—500 ccm Branntwein werden mit Ammoniak stark alkalisch gemacht, sofort mit überschüssiger Silbernitratlösung, wie oben, versetzt und sogleich mit verdünnter Salpetersäure schwach angesäuert. Die Mischung füllt man auf ein bestimmtes Volumen auf, filtrirt und bestimmt im Filtrat das überschüssige Silber wie oben.

Der Unterschied zwischen der gesammten und der freien Blausäure entspricht der Menge der an Aldehyde (Benzaldehyd) gebundenen Blausäure.

5. Bestimmung des Zuckers.

Von den verschiedenen Zuckerarten ist der Rohrzucker wegen seiner Reinheit bei entsprechender Billigkeit zur Likörfabrikation der geeignetste und weitaus häufigste. Nur bei gleichzeitig alkohol- und zuckerreichen Likören kann seine Anwendung Schwierigkeiten bereiten, weil infolge des hohen Alkoholgehalts ein Auskrystallisiren von Zucker fast mit Sicherheit zu erwarten ist. Diesem Uebelstand suchen jedoch die Fabrikanten dadurch zu begegnen, dass sie den Rohrzucker theilweise invertiren, indem sie einen Theil desselben mit Citronensäure oder Weinsäure kochen.

Stärkezucker, sogenannter Kapillärsyrup, dürfte wegen seines Dextringehaltes, durch den leicht Trübungen in den Likören verursacht werden können, nur selten zur Verwendung kommen; dagegen kann durch Zusatz von Pflanzenextrakten sowohl Traubenzucker als auch Invertzucker in die Liköre gelangen.

Die quantitative Bestimmung des Zuckers wird bei den eigentlichen Branntweinen gewichtsanalytisch, und zwar sowohl direkt als auch nach der Inversion ausgeführt; in den Likören kann der Zuckergehalt ebenfalls gewichtsanalytisch oder aber durch Polarisation ermittelt werden; bei Likören ist es üblich, den Zuckergehalt pro Liter, d. h. Gramm in 1000 ccm anzugeben. Jeder Likör oder Branntwein ist zunächst darauf zu prüfen, ob er bloss Rohrzucker allein oder ausserdem noch Invertzucker enthält; dies geschieht dadurch, dass man einige Kubikcentimeter des Likörs oder Branntweins in einem Reagensglas mit etwas Wasser verdünnt, einige Tropfen Kupfersulfat und soviel Natronlauge hinzusetzt, dass eine klare blaue Flüssigkeit entsteht. Bleibt dieselbe beim Erwärmen unverändert, so ist bloss Rohrzucker vorhanden, tritt dagegen ein gelber oder rother Niederschlag von Kupferoxydul auf, so ist damit die Gegenwart von anderen Zuckerarten erwiesen. Anstatt wie oben Kupfersulfat und Natronlauge anzuwenden, kann man sich selbstverständlich auch Fehling'scher Lösung (S. 282, 428) zum Nachweis reducirender Zuckerarten bedienen.

Von dem zu untersuchenden Branntwein stellt man sich 150 bis 200 ccm einer neutralen, alkoholfreien Lösung dar, welche möglichst annähernd (aber nicht über) 1 % Extrakt enthält, und benutzt hiervon je 25 ccm zur Zuckerbestimmung nach Meissl-Allihn[1]). — Hatte die qualitative Prüfung einen Gehalt an Invertzucker ergeben, so werden 70 ccm obiger Lösung mit 10 ccm $^1/_5$ Normalsalzsäure 30 Minuten auf

[1]) König, Die Untersuchung landwirthschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, 1898, S. 513. Vgl. oben S. 286.

dem Wasserbad erhitzt, die hierdurch invertirte Zuckerlösung nach dem Erkalten neutralisirt, zu 100 ccm aufgefüllt und je 25 ccm zur Bestimmung des Invertzuckers nach S. 281 ff. verwendet.

Die Zuckerbestimmung durch Polarisation wird nach der amtlichen Vorschrift vom 8. Juli 1889[1]) folgendermassen ausgeführt. Liköre, welche beim Erwärmen mit alkalischer Kupferlösung keine Reaktion auf Invertzucker gegeben haben, werden (nöthigenfalls nach vorherigem Entfärben mit Blutkohle) direkt im 200 mm-Rohr, oder bei sehr hohem Zuckergehalt im 100 mm-Rohr polarisirt. Die Gegenwart von Alkohol ist hierbei von keinem störenden Einfluss. Die ätherischen Oele, welche in den Likören vorkommen, haben, obgleich sie drehend wirken, ihrer geringen Menge wegen keinen Einfluss auf die Zuckerbestimmung.

Die Anzahl Gramme Rohrzucker R im Liter findet man, wenn A die auf 200 mm bezogene Ablenkung bedeutet, aus der Gleichung

$$R = 2{,}6048 \cdot A.$$

Ist der Likör invertzuckerhaltig, so muss vor Allem der Alkohol entfernt werden, da dieser die Drehung der genannten Zuckerart nicht unerheblich ändert. Man misst ein bestimmtes Volumen, (am besten 50 ccm) Likör mit der Pipette in eine Porzellanschale ab und verdampft auf dem Wasserbad nahezu die Hälfte der Flüssigkeit. Im Falle der Likör sauer reagiren sollte, wird er vor dem Erwärmen mit einigen Tropfen Ammoniak neutralisirt. Den Abdampfrückstand in der Schale spült man in einen 100 ccm-Kolben und füllt mit Wasser zur Marke auf. Die eine Hälfte der Flüssigkeit wird dann direkt polarisirt, die andere nach der Inversion mit Salzsäure. Zum Zwecke des Invertirens werden genau 50 ccm Zuckerlösung mit 5 ccm konc. Salzsäure versetzt, das Gefäss unter öfterem Umschwenken 15 Minuten lang in ein Wasserbad von 67 bis 70° C. gestellt, hierauf rasch abgekühlt und bei 15° C. auf 100 ccm gebracht. Beide Lösungen müssen nöthigenfalls mit Blutkohle entfärbt werden.

Bezeichnet:

A die Ablenkung der nicht invertirten Lösung,

B die Ablenkung der invertirten Lösung,

beide bezogen auf 200 mm Rohrlänge,

V die zur Analyse angewandte Anzahl Kubikcentimeter Likör,

t die Temperatur der invertirten Lösung bei der Polarisation,

so berechnet sich die Anzahl Gramme Rohrzucker R, welche in 1 l des Likörs enthalten sind, durch die Formel

$$R = \frac{26{,}048\,(A - B)}{(142{,}4 - {}^1/_2\,t)\,V},$$

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 28, A. V. u. E. S. 46.

wobei in den Fällen, wo die ursprüngliche Lösung rechtsdrehend +, die invertirte linksdrehend — ist, die Differenz A — B in die Summe A + B übergeht.

Hält man die Temperatur t auf 20° C., so wird

$$R = 196{,}35 \frac{A + B}{V}.$$

Bei stark invertzuckerhaltigen Likören ist zum Zweck steueramtlicher Berechnungen nur die Ablenkung B der invertirten Lösung zu Grunde zu legen.

Die zu 1 l Likör verwandte Anzahl Gramme Zucker r findet man dann aus der Formel

$$r = \frac{26{,}048 \times B}{(42{,}4 - \frac{1}{2}t)\,V},$$

und für t = 20° C.:

$$r = 797.55 \frac{B}{V}.$$

Dextrin kann wie bei Honig entweder durch das Gärverfahren oder nach der Methode von J. König und W. Karsch bestimmt werden. Vergl. auch die Arbeiten von E. Beckmann über Nachweis von Stärkesyrup und Dextrin im Honig[1]). (Vgl. auch oben S. 407 und 411.)

Die Bestimmung des Glycerins in Likören wird nach dem Entgeisten wie bei Wein mit mehr als 2 g Zucker in 100 ccm ausgeführt (vgl. S. 478).

Künstliche Süssstoffe, wie Saccharin, Dulcin, Glucin, werden wie bei Wein oder Bier nachgewiesen und bestimmt.

6. Bestimmung des Fuselöls[2]).

Die Bestimmung des Fuselöls geschieht nach dem von Röse aufgestellten und von Stutzer und Reitmaier, Eugen Sell und W. Fresenius modificirten Verfahren der Abscheidung des Fuselöls aus Branntwein durch Ausschütteln desselben mit Chloroform. Das letztere besitzt die Eigenschaft, die höher siedenden Homologen des Aethylalkohols aus wässeriger Lösung viel leichter aufzunehmen als diesen selbst.

Wenn man z. B. einerseits reinen Alkohol und andererseits Alkohol, dem etwas Amylalkohol zugesetzt ist, mit Wasser auf das gleiche specifische Gewicht verdünnt und gleiche Mengen dieser Lösungen mit je gleichviel Chloroform bei derselben Temperatur ausschüttelt, so zeigt das Chloroform bei der amylalkoholhaltigen Lösung eine erheblich

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1896, S. 263.

[2]) Der Bundesrath hat in seiner Sitzung vom 4. Juli 1895 beschlossen, dass an Stelle der amtlichen Bezeichnung „Fuselöl" in allen (amtlichen) Fällen zu setzen ist: „Nebenerzeugnisse der Gährung und Destillation".

grössere Volumvermehrung als beim reinen Alkohol. Auf dieses Verhalten des Chloroforms gründete Röse sein Verfahren zur Bestimmung des Fuselöls.

Zunächst stellte er das Sättigungsverhältniss des Chloroforms für reinen 50 %-igen Alkohol fest; sodann ermittelte er in systematischer Reihenfolge und unter den gleichen Verhältnissen für steigenden Gehalt an Amylalkohol die entsprechende Zunahme des Chloroforms, immer bezogen auf die Koncentration 50 Volumprocent.

Da die meisten Trinkbranntweine weniger als 50, meistens aber über 30 Vol.-% Alkohol enthalten, so musste man fast immer, um nach Röse einen 50 %-igen Alkohol zu erhalten, dem Brantwein starken Alkohol zusetzen; da dies unbequemer ist als eine Verdünnung mit Wasser, so empfahlen Stutzer und Reitmaier, anstatt mit Lösungen von 50 Vol.-% mit solchen von 30 Vol.-% zu arbeiten. Für diese Koncentration wurden von den vorgenannten Autoren, sowie im Kaiserl. Gesundheitsamt auf Grund eingehender und umfassender Untersuchungen genaue Tabellen über die Sättigungsverhältnisse des Chloroforms gegenüber reinem Alkohol sowie für Gemische von Aethyl- und Amylalkohol aufgestellt, welche jetzt allgemein als Grundlage für die Fuselbestimmung angenommen sind.

Der von Röse angegebene Schüttelapparat wurde von H. Herzfeld in der Art modificirt, dass eine genaue Ablesung des Chloroforms ermöglicht wird. Derselbe besteht aus 3 Theilen. Der untere, für die Aufnahme des Chloroforms bestimmte Theil ist ein an seinem Boden halbkugelig zugeschmolzener Cylinder, welcher sich nach oben in eine graduirte Röhre verjüngt und bis zu deren unterstem Theilstrich genau 20 ccm fasst. Die graduirte Röhre ist so bemessen, dass sie vom untersten Theilstrich an reichlich 6 ccm aufnehmen kann und bei einer Eintheilung in $^1/_{20}$ ccm die einzelnen Theilstriche mindestens 1,4 mm von einander entfernt sind, so dass ein Volum von 0,01 ccm noch hinlänglich genau abgelesen werden kann. Der birnförmige Ansatz am oberen Ende der Röhre hat einen Inhalt von 150 — 180 ccm und kann am Halse mit einem Korkstopfen verschlossen werden. Vor der Benutzung ist der Apparat jedesmal mit heisser, koncentrirter Schwefelsäure (welche cirka 1 Stunde im Apparat bleibt) zu reinigen; sodann wird er mit Wasser, starkem Alkohol und zuletzt mit trockenem Aether ausgespült. Zur Entfernung des zurückbleibenden Aethers wird der Apparat erwärmt und mittels eines feinen, auf den Grund des Apparates reichenden Glasrohres Luft durch den Apparat geblasen.

Jeder Branntwein, der auf seinen Gehalt an Fuselöl geprüft werden soll, muss vor allem unter Zusatz von Alkalilauge destillirt werden. Zu diesem Zwecke giebt man zu 100 ccm Branntwein einige Tropfen Natronlauge und destillirt hiervon 80 ccm über; das Destillat füllt man

auf 100 ccm auf und verwendet dieses zur Fuselbestimmung. Diese Destillation ist bei allen, auch bei ganz farblosen Branntweinen unumgänglich nothwendig, wenn man eine sichere Gewähr für die Abwesenheit aller die Untersuchung störender oder die Richtigkeit des Untersuchungsresultats beeinträchtigender Körper, wie Kohlensäure, harzartige Bestandtheile, Extraktstoffe des Holzes, Farbstoffe etc., haben will.

Die ätherischen Oele, von denen ein 30%-iger Alkohol nach E. Sell überhaupt nicht mehr als 0,045 g in 100 ccm gelöst enthalten kann, sind auf die Fuselbestimmung nur von geringem Einfluss und dieser wird durch die Destillation mit Natronlauge, wenn auch nicht ganz aufgehoben, so doch in weitaus den meisten Fällen auf ein zu vernachlässigendes Minimum herabgedrückt.

Bestimmung des specifischen Gewichts bez. des Alkoholgehalts des Branntweins.

Nachdem der zu untersuchende Branntwein unter Zusatz von Natronlauge destillirt ist, muss zunächst das specifische Gewicht dieses Destillats ermittelt werden. Diese Bestimmung muss mit der grössten Genauigkeit geschehen und es sind hierzu nur ganz genaue Pyknometer von 50 ccm Inhalt zu verwenden. (Die Mohr-Westphal'sche Waage oder Alkoholometer sind nicht genügend zuverlässig.) Nach den amtlichen Vorschriften des Bundesraths vom 17. Juli 1895 ist folgendermaassen zu verfahren.

Das Pyknometer wird in reinem und trockenem Zustande gewogen, nachdem es $^1/_2$ Stunde im Waagekasten gestanden hat. Dann wird es bis über die Marke mit destillirtem Wasser gefüllt und eine Stunde lang in ein Wasserbad von 15° C. gestellt. Nach einstündigem Stehen im Wasserbad wird das Pyknometer herausgenommen und sofort in bekannter Weise die Oberfläche des Wassers auf die Marke eingestellt, der leere Theil des Pyknometerhalses mit einem Stäbchen aus Filtrirpapier ausgetrocknet, der Glasstopfen aufgesetzt, das Pyknometer äusserlich vollkommen abgetrocknet in den Waagekasten gestellt und nach $^1/_2$ Stunde gewogen. Die Bestimmung des Wasserinhalts ist 3 mal auszuführen und aus den 3 Wägungen das Mittel zu nehmen. Nach längerem Gebrauch ist das Pyknometer, wie oben angegeben, nachzuprüfen. Bei der Bestimmung des specifischen Gewichts des Branntweins ist genau so zu verfahren, wie bei der Bestimmung des Wasserinhalts, besonders ist darauf zu achten, dass die Einstellung der Flüssigkeitsoberfläche stets in derselben Weise geschieht.

Den dem specifischen Gewicht entsprechenden Alkoholgehalt des Branntweins in Gewichtsprocenten entnimmt man der Alkoholtafel von K. Windisch (vgl. im Abschnitt „Wein").

Verdünnung des Branntweins auf einen Alkoholgehalt von 24,7 Gewichtsprocent (= 30 Volumprocent). 100 ccm des Branntweins, dessen Alkoholgehalt bestimmt wurde, werden bei 15° C. in einem geaichten Messkölbchen abgemessen und in eine Flasche von etwa 400 ccm Inhalt gegossen. Die Tafel No. II (S. 448) lehrt, wie viel ccm destillirtes Wasser von 15° C. zu 100 ccm Branntwein von dem vorher bestimmten Alkoholgehalt zugefügt werden müssen, um einen verdünnten Branntwein von annähernd 24,7 Gewichtsprocent Alkohol zu erhalten. Man lässt die aus der Tafel II sich ergebende Menge Wasser von 15° C. aus einer genau geaichten Bürette zu dem Branntwein fliessen, mischt die Flüssigkeit gut durch und bestimmt bei 15° C. das specifische Gewicht. Ist der Alkoholgehalt des verdünnten Branntweins höher als 24,7 Gewichtsprocent, so setzt man noch eine, nach Maassgabe der Tafel II berechnete Menge Wasser von 15° C. zu; ist der Alkoholgehalt des verdünnten Branntweins niedriger als 24,7 Gewichtsprocent, so entnimmt man aus der Tafel I die Anzahl der ccm absoluten Alkohols von 15° C., die auf 100 ccm des verdünnten Branntweins zuzusetzen sind. Das Abmessen des zuzusetzenden absoluten Alkohols geschieht mit einer Pipette oder Bürette, die in Fünfzigstel- oder Hundertstel-Kubikcentimeter eingetheilt ist.

Tafel No. I

(zur Fuselölbestimmung)

Bereitung des Branntweins von 24,7 Gewichtsprocent (= 30 Volumprocent) aus niedrigerprocentigem mittels Zusatzes von absolutem Alkohol bei 15° C.

Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsproc.	Sind hinzuzusetzen: absolut. Alkohol ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsproc.	Sind hinzuzusetzen: absolut. Alkohol ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsproc.	Sind hinzuzusetzen: absolut. Alkohol ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichtsproc.	Sind hinzuzusetzen: absolut. Alkohol ccm
22·50	3·52	23·05	2·63	23·60	1·74	24·15	0·85
22·55	3·44	23·10	2·55	23·65	1·66	24·20	0·77
22·60	3·36	23·15	2·47	23·70	1·58	24·25	0·69
22·65	3·28	23·20	2·39	23·75	1·50	24·30	0·61
22·70	3·20	23·25	2·31	23·80	1·42	24·35	0·53
22·75	3·11	23·30	2·23	23·85	1·34	24·40	0·45
22·80	3·04	23·35	2·15	23·90	1·26	24·45	0·37
22·85	2·96	23·40	2·07	23·95	1·18	24·50	0·29
12·90	2.88	23·45	1·98	24·00	1·09	24·55	0·21
22·95	2.79	23·50	1·90	24·05	1·01	24·60	0·12
23·00	2·71	23·55	1·82	24·10	0·93	24·65	0·04

Beträgt der Alkoholgehalt des verdünnten Branntweins nicht weniger als 24,6 und nicht mehr als 24,8 Gewichtsprocent, so wird er durch den berechneten Wasser- resp. Alkoholzusatz hinreichend genau auf 24,7 Gewichtsprocent gebracht; von einer nochmaligen Alkoholbestimmung kann in diesem Falle abgesehen werden. Wird dagegen der Alkoholgehalt des verdünnten Branntweins kleiner als 24,6, oder grösser als 24,8 Gewichtsprocent gefunden, so muss der Alkoholgehalt nach Zugabe der berechneten Menge Wasser bez. Alkohol nochmals bestimmt werden, um festzustellen, ob er nunmehr hinreichend genau 24,7 Gewichtsprocent ist. Ein hierbei sich ergebender Unterschied muss durch einen dritten Zusatz von Wasser bez. Alkohol nach Maassgabe der Tafeln II bez. I ausgeglichen werden.

Ausschütteln des verdünnten Branntweins von 24,7 Gewichtsprocent Alkohol mit Chloroform. Zwei genau geaichte Schüttelapparate werden in zwei geräumige, mit Wasser gefüllte Cylinder gesenkt und das Wasser auf die Temperatur 15° C. gebracht. Sodann giesst man unter Anwendung eines Trichters, dessen in eine Spitze auslaufende Röhre bis zu dem Boden der Schüttelapparate reicht, in jeden der beiden Schüttelapparate etwa 20 ccm Chloroform von 15° C. und stellt die Oberfläche des Chloroforms genau auf den untersten, die Zahl 20 tragenden Theilstrich ein; einen etwaigen Ueberschuss an Chloroform nimmt man mit einer langen, in eine Spitze auslaufenden Glasröhre mit der Vorsicht aus den Apparaten, dass die Wände derselben nicht von Chloroform benetzt werden. In jeden Apparat giebt man 100 ccm des auf einen Alkoholgehalt von 24,7 Gewichtsprocent und auf eine Temperatur von 15° C. gebrachten Branntweins und lässt je 1 ccm verdünnte Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,286 bei 15° C. zufliessen. Man verstopft die Apparate und lässt sie zum Ausgleich der Temperatur etwa $^1/_4$ Stunde in dem Kühlwasser von 15° C. schwimmen. Dann nimmt man einen gut verstopften Apparat aus dem Kühlwasser heraus, trocknet ihn äusserlich rasch ab, lässt durch Stürzen des Apparats den ganzen Inhalt in den weiten Theil des Apparates fliessen, schüttelt das Flüssigkeitsgemenge 150 mal kräftig durch und senkt den Apparat wieder in das Kühlwasser von 15° C., genau ebenso verfährt man mit allen anderen Apparaten. Das Chloroform sinkt rasch zu Boden; kleine, in der Flüssigkeit schwebende Chloroformtröpfchen bringt man durch Neigen und Quirlen der Apparate zum Niedersinken. Temperaturschwankungen im Kühlwasser sind sorgfältig zu vermeiden. Wenn das Chloroform sich vollständig gesammelt hat, wird sein Volumen, d. h. der Stand des Chloroforms in der eingetheilten Röhre, abgelesen.

Berechnung der Menge des in dem Branntwein enthaltenen Fuselöls. Zur Berechnung des Gehalts der Branntweine an Fuselöl,

muss die Volumenvermehrung bekannt sein, welche das Chloroform beim Schütteln mit vollkommen reinem Weingeist von 24,7 Gewichtsprocent Alkohol erfährt. Man bestimmt diese in der Weise, dass man sich aus dem reinsten Erzeugnisse der Branntweinrektifikation, dem sogenannten neutralen Weinsprit, einen vollkommen fuselfreien Alkohol herstellt, indem man eine genügende Menge desselben unter Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge destillirt, die zuerst übergehenden 20 % und die zuletzt übergehenden 60 % unberücksichtigt lässt und die mittlere Fraktion einer nochmaligem langsamen Destillation unterwirft, unter Ausscheidung des zuerst und zuletzt übergehenden Produkts. Das so gewonnene, fuselfreie Destillat wird nach den vorstehenden Vorschriften auf 24,7 Gewichtsprocent verdünnt und das Volumen des Chloroforms nach dem Schütteln festgestellt. Wegen der grundsätzlichen Bedeutung dieses Versuchs mit reinstem Branntwein ist der Alkoholgehalt mit grösster Genauigkeit auf 24,7 Gewichtsprocent zu bringen und die Ermittelung des Chloroformvolumens für jeden Schüttelapparat drei- bis fünfmal zu wiederholen.

Dieser Versuch mit reinem Branntwein muss für jedes neue Chloroform und jeden neuen Apparat wieder angestellt werden; solange dasselbe Chloroform und dieselben Apparate in Anwendung kommen, ist nur eine Versuchsreihe nöthig. Man mache daher den Versuch mit einem Chloroform, von dem eine grössere Menge zur Verfügung steht. Das Chloroform ist vor Licht geschützt, am besten in Flaschen aus braunem Glase aufzubewahren.

Ist das Chloroformvolumen nach dem Ausschütteln des zu untersuchenden Branntweins gleich a ccm, ferner das Chloroformvolumen nach dem Ausschütteln des reinsten Weinsprits gleich b ccm, so ziehe man b von a ab. Je nachdem a—b kleiner oder grösser ist als 0,9 ccm, enthält der Branntwein weniger oder mehr als 2 Gewichtsprocent Fuselöl auf 100 Gewichtstheile wasserfreien Alkohol. Die Zahl der Gewichtsprocente an Fuselöl bis zu 5 % erhält man durch Multiplikation der Differenz a — b mit 2,22. Die Untersuchung gewöhnlicher Branntweine auf ihren Fuselgehalt macht nach der im Vorstehenden beschriebenen Methode keine Schwierigkeiten, dagegen ist bei der Prüfung sehr fuselarmer Sprite eine besondere Anreicherung des Fuselöls nöthig. Diese erreicht man nach A. Stutzer und R. Maul[1]), indem man 1000 ccm Sprit und 100 g trockene Pottasche in einen grossen Kolben bringt, die Pottasche einige Stunden einwirken lässt und dann im Salzbad $^3/_4$ l abdestillirt. Hierauf wird die Vorlage gewechselt und der Alkohol vollends abdestillirt. Zu der Pottasche giebt man nach dem Erkalten $^1/_4$ l

[1]) Zeitschr. für anal. Chemie 1896, S. 159.

Tafel

Verdünnung von höherprocentigem Branntwein auf 24,7 Gewichts-

Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm
24·7	0·1	29·2	17·6	33·7	34·8	38·2	51·7	42·7	68·2	47·2	84·4
24·8	0·5	29·3	18·0	33·8	35.2	38·3	52·1	42·8	68·6	47·3	84·8
24·9	0·9	29·4	18·3	33·9	35·5	38·4	52·4	42·9	69·0	47·4	85·1
25·0	1·3	29·5	18·7	34·0	35·9	38·5	52·8	43·0	69·3	47·5	85·5
25·1	1·7	29·6	19·1	34·1	36·3	38·6	53·2	43·1	69·7	47·6	85·8
25·2	2·0	29·7	19·5	34·2	36·7	38·7	53·5	43·2	70·0	47·7	86·2
25·3	2·4	29·8	19·9	34·3	37·1	38·8	53·9	43·3	70·4	47·8	86·5
25·4	2·8	29·9	20·3	34·4	37·4	38·9	54·3	43·4	70·8	47·9	86·9
25·5	3·2	30·0	20·7	34·5	37·8	39·0	54·7	43·5	71·1	48·0	87·2
25·6	3·6	30·1	21·0	34·6	38·2	39·1	55·0	43·6	71·5	48·1	87·6
25·7	4·0	30·2	21·4	34·7	38·6	39·2	55·4	43·7	71·9	48·2	87·9
25·8	4·4	30·3	21·8	34·8	39·0	39·3	55·7	43·8	72·3	48·3	88·3
25·9	4·8	30·4	22·2	34·9	39·3	39·4	56·1	43·9	72·6	48·4	88·7
26·0	5·2	30·5	22·6	35·0	39·7	39·5	56·5	44·0	72·9	48·5	89·0
26·1	5·6	30·6	23·0	35·1	40·1	39·6	56 9	44·1	73·3	48·6	89·4
26·2	5·9	30·7	23·3	35·2	40·5	39·7	57·2	44·2	73·7	48·7	89·7
26·3	6·3	30·8	23·7	35·3	40·8	39·8	57·6	44·3	74·0	48·8	90·1
26·4	6·7	30·9	24·1	35·4	41·2	39·9	58·0	44·4	74·4	48·9	90·4
26·5	7·1	31·0	24·5	35·5	41·6	40·0	58·4	44·5	74·7	49·0	90·8
26·6	7·5	31·1	24·9	35·6	42·0	40·1	58·7	44·6	75·1	49·1	91·1
26·7	7·9	31·2	25·3	35·7	42·3	40·2	59·1	44·7	75·5	49·2	91·5
26·8	8·3	31·3	25·6	35·8	42·7	40·3	59·5	44 8	75·8	49·3	91·8
26·9	8·7	31·4	26·0	35·9	43·1	40·4	59·8	44·9	76·2	49·4	92·2
27·0	9·1	31·5	26·4	36·0	43·5	40·5	60·2	45 0	76·5	49·5	92·5
27·1	9·4	31·6	26·8	36·1	43·8	40·6	60·6	45·1	76·9	49·6	92·9
27·2	9·8	31·7	27·2	36·2	44·2	40·7	60·9	45·2	77·3	49·7	93·2
27·3	10·2	31·8	27·6	36·3	44·6	40·8	61·3	45·3	77·6	49·8	93·6
27·4	10·6	31·9	27·9	36·4	45·0	40·9	61·7	45·4	78·0	49·9	93·9
27·5	11·0	32·0	28·3	36·5	45·3	41·0	62·0	45·5	78·3	50·0	94·3
27·6	11·4	32·1	28·7	36·6	45·7	41·1	62·4	45·6	78·7	50·1	94·6
27·7	11·8	32·2	29·1	36·7	46·1	41·2	62·8	45·7	79·1	50·2	95·0
27·8	12·2	32·3	29·5	36·8	46·5	41·3	63·1	45·8	79·4	50·3	95·3
27·9	12·6	32·4	29·8	36·9	46 8	41·4	63·5	45·9	79·8	50·4	95·7
28·0	12·9	32·5	30·2	37·0	47·2	41·5	63·9	46·0	80·1	50·5	96·0
28·1	13·3	32·6	30·6	37·1	47·6	41·6	64·2	46·1	80·5	50·6	96·4
28·2	13·7	32·7	31·0	37·2	48·0	41·7	64·6	46·2	80·8	50·7	96·7
28·3	14·1	32·8	31·4	37·3	48·3	41·8	65·0	46·3	81·2	50·8	97·1
28·4	14·5	32·9	31·7	37·4	48·7	41·9	65·3	46·4	81·6	50·9	97·4
28·5	14·9	33·0	32·1	37·5	49·1	42·0	65·7	46·5	81·9	51·0	97·8
28·6	15·3	33·1	32·5	37·6	49 5	42·1	66·1	46·6	82·3	51·1	98·1
28·7	15·6	33·2	32·9	37·7	49·8	42·2	66·4	46·7	82·6	51·2	98·5
28·8	16·0	33·3	33·3	37·8	50·2	42·3	66·8	46·8	83·0	51·3	98·8
28·9	16·4	33·4	33·7	37·9	50 6	42·4	67·1	46·9	83·3	51·4	99·1
29·0	16·8	33·5	34·0	38·0	51·0	42·5	67·5	47·0	83·7	51·5	99·5
29·1	17·2	33·6	34·4	38·1	51·4	42·6	67·9	47·1	84·1	51·6	99·8

No. II

procent (=30 Volumprocent) mittelst Wassers bei 15° C.

Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm
51·7	100·2	56·2	115·6	60·7	130·6	65·2	145·2	69·7	159·3	74·2	173·1
51·8	100·5	56·3	115·9	60·8	130·9	65·3	145·5	69·8	159·7	74·3	173·4
51·9	100·9	56·4	116·2	60·9	131·2	65·4	145·8	69·9	160·0	74·4	173·7
52·0	101·2	56·5	116·6	61·0	131·5	65·5	146·1	70·0	160·3	74·5	174·0
52·1	101·6	56·6	116·9	61·1	131·9	65·6	146·4	70·1	160·6	74·6	174·3
52·2	101·9	56·7	117·3	61·2	132·2	65·7	146·8	70·2	160·9	74·7	174·6
52·3	102·3	56·8	117·6	61·3	132·5	65·8	147·1	70·3	161·2	74·8	174·9
52·4	102·6	56·9	117·9	61·4	132·9	65·9	147·4	70·4	161·5	74·9	175·2
52·5	102·9	57·0	118·3	61·5	133·2	66·0	147·7	70·5	161·8	75·0	175·5
52·6	103·3	57·1	118·6	61·6	133·5	66·1	148 0	70·6	162·1	75·1	175·8
52·7	103·6	57·2	118·9	61·7	133·8	66·2	148·3	70·7	162·4	75·2	176·1
52·8	104·0	57·3	119·3	61·8	134·2	66·3	148·7	70·8	162·8	75·3	176·4
52·9	104·3	57·4	119·6	61·9	134·5	66·4	149·0	70·9	163·1	75·4	176·7
53·0	104·7	57·5	119·9	62·0	134·8	66 5	149·3	71·0	163·4	75·5	177·0
53·1	105·0	57·6	120·3	62·1	135·2	66·6	149·6	71·1	163·7	75·6	177·3
53·2	105·3	57·7	120·6	62·2	135·5	66·7	149·9	71·2	164·0	75·7	177·6
53·3	105·7	57·8	120·9	62·3	135·8	66·8	150·2	71·3	164·3	75·8	177·9
53·4	106·0	57·9	121·3	62·4	136·1	66·9	150·6	71·4	164·6	75·9	178·2
53·5	106·4	58·0	121.6	62·5	136·5	67·0	150·9	71·5	164·9	76·0	178·5
53·6	106·7	58·1	122·0	62·6	136·8	67·1	151·2	71·6	165·2	76·1	178·8
53·7	107·1	58·2	122·3	62·7	137·1	67·2	151·5	71·7	165·5	76·2	179·1
53·8	107·4	58·3	122·6	62·8	137·4	67·3	151·8	71·8	165·8	76·3	179·4
53·9	107·7	58·4	123·0	62·9	137·8	67·4	152·1	71·9	166·1	76·4	179·7
54·0	108·1	58·5	123·3	63·0	138·1	67·5	152·5	72·0	166·4	76·5	180·0
54·1	108·4	58·6	123·6	63·1	138·4	67·6	152·8	72·1	166·7	76·6	180·3
54·2	108·8	58·7	124·0	63·2	138·7	67·7	153·1	72·2	167·0	76·7	180 6
54·3	109·1	58·8	124·3	63·3	139·0	67·8	153·4	72·3	167·4	76·8	180·9
54·4	109·5	58·9	124·6	63·4	139·4	67·9	153·7	72·4	167·7	76·9	181·2
54·5	109·8	59·0	124·9	63·5	139·7	68·0	154·0	72·5	168·0	77·0	181·5
54·6	110·1	59·1	125·3	63·6	140·0	68·1	154·4	72·6	168·3	77·1	181·8
54·7	110·5	59·2	125·6	63·7	140·3	68·2	154·7	72·7	168·6	77·2	182·1
54·8	110·8	59·3	125·9	63·8	140·7	68·3	155·0	72·8	168·9	77·3	182·4
54·9	111·2	59·4	126·3	63·9	141·0	68·4	155·3	72·9	169·2	77·4	182·6
55·0	111·5	59·5	126 6	64·0	141·3	68·5	155·6	73·0	169·5	77·5	182·9
55·1	111·8	59·6	126 9	64·1	141·6	68·6	155·9	73·1	169·8	77·6	183·2
55·2	112·2	59·7	127·3	64·2	142·0	68·7	156·2	73 2	170·1	77·7	183·5
55·3	112·5	59·8	127·6	64·3	142·3	68·8	156·5	73·3	170·4	77·8	183·8
55·4	112·9	59·9	127·9	64·4	142·6	68·9	156 9	73·4	170·7	77·9	184·1
55·5	113·2	60·0	128·3	64·5	142·9	69·0	157·2	73·5	171·0	78·0	184·4
55·6	113·5	60·1	128·6	64·6	143·2	69·1	157·5	73·6	171·3	78·1	184·7
55·7	113·9	60·2	128·9	64·7	143·6	69 2	157·8	73·7	171·6	78·2	185·0
55·8	114·2	60·3	129·2	64·8	143·9	69·3	158·1	73·8	171·9	78·3	185·3
55·9	114·6	60·4	129·6	64·9	144·2	69·4	158·4	73·9	172·2	78·4	185·6
56·0	114·9	60·5	129·9	65·0	144·5	69·5	158·7	74·0	172·5	78·5	185·9
56·1	115·2	60·6	130·2	65·1	144·8	69·6	159·0	74·1	172·8	78·6	186·2

Tafel No. 2

Verdünnung von höherprocentigem Branntwein auf 24,7 Gewichtsprocent (= 30 Volumprocent) mittels Wassers bei 15° C.

Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Branntwein von Gewichts-Procent	Sind zuzusetzen Wasser ccm
78·7	186·5	82·3	196·8	85·9	206·8	89·5	216·6	93·1	225·9	96·6	234·5
78·8	186·7	82·4	197·1	86·0	207·1	89·6	216·8	93·2	226·1	96·7	234·7
78·9	187·0	82·5	197·4	86·1	207·4	89·7	217·1	93·3	226·4	96·8	235·0
79·0	187·3	82·6	197·7	86·2	207·7	89·8	217·3	93·4	226·6	96·9	225·2
79·1	187·6	82·7	197·9	86·3	207·9	89·9	217·6	93·5	226·9	97·0	235·5
79·2	187·9	82·8	198·2	86·4	208·2	90·0	217·9	93·6	227·1	97·1	235·7
79·3	188·2	82·9	198·5	86·5	208·5	90·1	218·1	93·7	227·4	97·2	235·9
79·4	188·5	83·0	198·8	86·6	208·8	90·2	218·4	93·8	227·6	97·3	236·2
79·5	188·8	83·1	199·1	86·7	209·0	90·3	218·7	93·9	227·9	97·4	236·4
79·6	189·1	83·2	199·4	86·8	209·3	90·4	218·9	94·0	228·1	97·5	236·6
79·7	189·4	83·3	199·6	86·9	209·6	90·5	219·2	94·1	228·4	97·6	236·9
79·8	189·6	83·4	199·9	87·0	209·9	90·6	219·4	94·2	228·6	97·7	237·1
79·9	189·9	83·5	200·2	87·1	210·1	90·7	219·7	94·3	228 9	97·8	237·3
80·0	190·2	83·6	200·5	87·2	210·4	90·8	220·0	94·4	229·1	97·9	237·6
80·1	190·5	83·7	200·8	87 3	210·7	90·9	220·2	94·5	229·4	98·0	237·8
80·2	190·8	83·8	201·0	87·4	210·9	91·0	220·5	94·6	229·6	98·1	238·1
80·3	191·1	83·9	201·3	87·5	211·2	91·1	220·7	94·7	229·9	98·2	238·3
80·4	191·4	84·0	201·6	87·6	211·5	91·2	221·0	94·8	230·1	98·3	238·5
80·5	191·7	84·1	201·9	87·7	211·7	91·3	221·3	94·9	230·4	98·4	238·8
80·6	192·0	84·2	202·1	87·8	212·0	91·4	221·5	95·0	230·6	98·5	239·0
80·7	192·2	84·3	202·4	87·9	212·3	91·5	221·8	95·1	230·9	98·6	239·2
80·8	192·5	84·4	202·7	88·0	212·6	91·6	222·0	95·2	231·1	98·7	239·5
80·9	192·8	84·5	203·0	88·1	212·8	91·7	222·3	95·3	231·3	98·8	239·7
81·0	193·1	84·6	203·3	88·2	213·1	91·8	222·5	95·4	231·6	98·9	239·9
81·1	193·4	84·7	203·5	88·3	213·4	91·9	222·8	95·5	231·9	99·0	240·1
81·2	193·7	84·8	203·8	88·4	213·6	92·0	223·1	95 6	232·1	99·1	240·4
81·3	194·0	84·9	204·1	88·5	213·9	92·1	223·3	95·7	232·3	99·2	240·6
81·4	194·3	85·0	204·4	88·6	214·2	92·2	223·6	95·8	232·6	99·3	240·8
81·5	194·5	85·1	204·6	88·7	214·4	92·3	223·8	95·9	232·8	99·4	241·1
81·6	194·8	85·2	204·9	88·8	214·7	92·4	224·1	96·0	233·1	99·5	241·3
81·7	195·1	85·3	205·2	88·9	215·0	92·5	224·3	96·1	233·3	99·6	241·5
81·8	195·4	85·4	205·5	89·0	215·2	92·6	224·6	96·2	233·5	99·7	241·8
81·9	195·7	85·5	205·7	89·1	215·5	92·7	224·9	96·3	233·8	99·8	242·0
82·0	196·0	85·6	206·0	89·2	215·8	92·8	225·1	96·4	234·0	99·9	242·2
82·1	196·2	85·7	206·3	89·3	216·0	92·9	225·4	96·5	234·3	100·0	242·4
82·2	196·5	85·8	206·6	89·4	216·3	93·0	225·6				

Wasser, destillirt im Paraffinbad 100 ccm ab, vereinigt die beiden letzten Destillate, füllt auf 500 ccm auf und bringt das Gemisch, das alles Fuselöl enthält, auf einen Alkoholgehalt von 24,7 Gewichtsprocent. Zur Untersuchung dieser, trotz der Anreicherung des Fuselöls immer noch

fuselarmen Flüssigkeiten, ist die Anwendung empfindlicherer Schüttelapparate als die beschriebenen zu empfehlen. A. Stutzer giebt zu diesem Zweck dem Schüttelapparat eine Form und Grösse, dass derselbe gestattet, anstatt 100 ccm 24,7 %-igen Alkohols 250 ccm auf einmal auszuschütteln. Die Menge des Chloroforms bleibt 20 ccm; die der Schwefelsäure erhöht sich dagegen, entsprechend der grösseren Menge Branntwein, auf 2,5 ccm. Da eine Anreicherung des Fuselöls im Feinsprit im Verhältniss von 1 : 4 möglich ist und der Stutzer'sche Apparat bei einer Eintheilung in 0,02 ccm noch eine schätzungsweise Ablesung von 0,01 ccm ermöglicht (weil der Zwischenraum zwischen 2 Theilstrichen 1,2 mm beträgt), so kann nach den Angaben von Stutzer mit diesem Apparat eine Genauigkeit des Nachweises von 0,05 Volumprocent Fuselöl im 100 %-igen Sprit erzielt werden.

Von weiteren Verfahren zur Bestimmung des Fuselöls seien noch kurz folgende erwähnt.

a) Physikalische Methoden.

1. Die kapillarimetrische Methode von Traube.

Diese beruht darauf, dass bei wässerigen Lösungen von organischen Körpern derselben homologen Reihe, bei gleichem Procentgehalt die kapillare Steighöhe mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Fuselreicher Branntwein zeigt daher in einer Kapillare eine seinem Fuselgehalt entsprechend geringere Steighöhe als ein fuselfreier von gleichem Procentgehalt (Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1886, **19**, S. 892).

2. Die stalagmometrische Methode.

Dieselbe beruht ebenfalls auf der Verschiedenheit der Oberflächenspannung bei fuselarmen und fuselreichen Branntweinen. Sie gründet sich auf die von Traube gemachte Beobachtung, dass die Grösse der Tropfen eines Branntweins, welche aus einer kapillaren Oeffnung einer ebenen Fläche austreten, in einem festen Verhältnis zur kapillaren Steighöhe und somit auch zum Gehalt an Fuselöl steht (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1887, S. 2644).

b) Chemische Methoden.

1. Das Verfahren von Marquardt.

Nach diesem Verfahren wird das Fuselöl aus der alkoholhaltigen Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt, dieses sammt dem Fuselöl mit Kaliumpermanganat oxydirt und die entstandene Säure titrirt. Durch Abzug der Menge der entstandenen Salzsäure von der Gesammtsäure erhält man die Menge der dem Fuselöl entstammenden organischen Säuren.

Gegenüber dem Röse'schen Verfahren zur Bestimmung des Fuselöls

haben sich diese Methoden nicht zu erhalten vermocht; sie sind hier lediglich ihres historischen Interesses wegen aufgeführt.

2. Das Verfahren von E. Beckmann und H. Brüggemann[1]).

Diese Methode beruht auf der Ueberführung der Alkohole in die Ester der salpetrigen Säure. Aethylnitrit siedet bei 16° C., Amylnitrit bei 99°; dieses Verhalten ermöglicht eine rasche und sichere Trennung beider Alkohole durch Destillation.

7. Bestimmung der Gesammtester.

100 ccm Branntwein werden abdestillirt, mit $^1/_{10}$ Normalalkali genau neutralisirt (Indikator Phenolphtaleïn), mit einer genau gemessenen, überschüssigen Menge $^1/_{10}$ Normalalkali 10 Minuten am Rückflusskühler gekocht und mit $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure zurücktitrirt. Die Anzahl ccm $^1/_{10}$ Normalalkali, welche zum Verseifen der in 100 ccm Branntwein enthaltenen Ester erforderlich sind, wird als Esterzahl bezeichnet, oder man berechnet daraus die Menge der Ester als Essigester.

8. Prüfung auf Aldehyd.

Von einer genügenden Menge Branntwein (400—500 ccm) wird $^1/_5$ abdestillirt und die eine Hälfte des Destillats mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt; entsteht ein schwarzer Niederschlag, so lässt dies auf Aldehyd schliessen. Zur Sicherheit prüft man die andere Hälfte des Destillats nach Windisch[2]), indem man zu demselben in einer weissen Porzellanschale tropfenweise von einer frisch bereiteten, 10%-igen Lösung von reinstem salzsaurem Metaphenylendiamin giebt. Aldehyd erzeugt in 2—4 Minuten an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten eine gelbe bis gelbrothe Zone, es ist jedoch zu beachten, dass nach länger als 5 Minuten dieselbe Reaktion auch bei reinem Alkohol eintritt. Mit salzsaurem Metaphenylendiamin lässt sich noch die Anwesenheit von 1 Volum Aldehyd in 100000 Volum Branntwein sicher erkennen[3]).

Ueber die quantitative Bestimmung des Aldehyds siehe Zeitschrift f. analyt. Chem. 1892, S. 585 oder Forschungsberichte über Lebensm. 1895, 2, 299.

---

[1]) Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 1899, Heft 9, S. 709.

[2]) Zeitschrift für Spiritusindustrie 1896, 519.

[3]) Zeitschrift für analyt. Chemie 1892, S. 98.

9. Nachweis von Furfurol.

Auf 10 ccm Destillat giebt man 10 Tropfen farbloses Anilin und 2 ccm Essigsäure, mischt und beobachtet nach 20—30 Minuten. Ist eine rosarothe Färbung eingetreten, so ist Furfurol vorhanden. Diese Reaktion kann auch zur quantitativen Bestimmung des Furfurols auf kolorimetrischem Wege benutzt werden[1]).

Ein einfaches Verfahren zur Prüfung von Sprit auf einen Gehalt an leicht oxydirbaren Körpern wie Aldehyd, Furfurol u. s. w. bildet die Barbet'sche Permanganatmethode[2]). Diese beruht darauf, dass Aethylalkohol nur sehr langsam auf Permanganat einwirkt, während die Verunreinigungen im Sprit dasselbe rasch reduciren. Wenn nun allerdings die Entfärbungsdauer für die einzelnen Nebenprodukte des Alkohols auch eine verschiedene ist, so lässt dieselbe doch Schlüsse zu in Bezug auf die Gesammtheit der auf Permanganat wirkenden Stoffe, so dass sich mit Hülfe derselben die verschiedenen Spritsorten charakterisiren lassen. Voraussetzung ist dabei, dass die Sprite nicht in hölzernen Gebinden gelagert waren und aus denselben organische Stoffe aufgenommen hatten.

Zur Charakterisirung der einzelnen Spritsorten stellt z. B. die schweizerische Alkoholverwaltung[3]) folgende Anforderungen: Wein- und Primasprite sollen bei der Prüfung mit salzsaurem Phenylendiamin keine Reaktion geben. Weinsprite welche bei der Permanganatreaktion (auf 50 ccm des auf 95 Vol.-% gebrachten Sprits lässt man 1 ccm einer 0,02 %-igen Chamäleonlösung einwirken) eine Entfärbungsdauer von weniger als 30 Minuten aufweisen und Primasprite, die sich in weniger als 15 Minuten entfärben, sind zu beanstanden. Feinsprite welche die Permanganatlösung in weniger als 1 Minute entfärben, sind als ungenügend zu betrachten. Sämmtliche Sprite sollen frei von Furfurol sein.

10. Fremde Farbstoffe und schädliche Bitterstoffe.

Zu den erlaubten Farben gehören[4]):

Für roth: Kochenille, Karmin, Krapproth, (Saft von rothen Rüben und Kirschen);

- gelb: Safran, Safflor, Kurkuma, (Ringelblumen, Gelbbeeren);
- blau: Indigo, Lackmus, Saftblau;

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1892, S. 98 u. 585.

[2]) Ebendaselbst S. 99.

[3]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1892, S. 99.

[4]) König, Die Untersuchung landwirthschaftlich u. gewerblich wichtiger Stoffe 1898, S. 514.

Für grün: Mischungen der gelben und blauen Farben;
- violett: Mischungen der blauen und rothen Farben;
- braun: gebrannter Zucker und Lakritzensaft.

Ausser diesen Farbstoffen werden zum Färben der Liköre noch die mannigfaltigsten anderen, namentlich auch Anilinfarben verwandt. Zur Prüfung auf diese Farben wird nach denjenigen Methoden verfahren, wie sie für Wein resp. bei der Untersuchung von Konditoreiwaaren vorgeschrieben sind.

Was das künstliche Färben bei den eigentlichen Branntweinen betrifft, so hat dasselbe im Allgemeinen nur den Zweck, diesen das Aussehen einer alten, abgelagerten Waare zu geben. Die häufigste Verwendung in diesem Sinne findet die Zuckerkouleur oder der Karamel. Der Nachweis dieses Färbemittels geschieht nach der Methode von Amthor[1]). Zu 10 ccm Branntwein werden 30—50 ccm Paraldehyd und so viel Alkohol gegeben, dass die Flüssigkeiten sich mischen. Nach 24-stündigem Stehen hat sich der Karamel als bräunlichgelbe bis braungelbe, an den Wandungen des Gefässes fest anhaftende Masse abgesetzt. Man giesst die Flüssigkeit ab, löst den Niederschlag in Wasser, koncentrirt auf dem Wasserbad, filtrirt ab und prüft das Filtrat auf Zucker indem man dasselbe mit 1 g salzsaurem Phenylhydrazin und 2 g essigsaurem Natron erwärmt. Ist Zucker vorhanden so bewirkt dieser eine gelbe bis röthliche Färbung, oder es entsteht ein gelber Niederschlag der sich in Ammoniak löst und durch Salzsäure wieder in Flocken ausgeschieden wird.

Da der Karamel immer etwas unveränderten Rohrzucker enthält, so kann man durch den Nachweis des letzteren das Vorhandensein von Karamel konstatiren.

Ist die gelbe oder bräunlichgelbe Färbung eines Branntweins die natürliche, beim längeren Lagern derselben in Holzgebinden durch Extraktion von Holzfarbstoffen entstandene, so giebt sich dies daran zu erkennen, dass bei Zusatz von Eisenchloridlösung zu einem solchen Branntwein, eine schwarzgrünliche Färbung erzeugt wird.

Nachweis von Bitterstoffen. Zur Bereitung der bitteren Liköre werden zuweilen gesundheitsschädliche Bitterstoffe wie Lärchenschwamm, Gummigutti, Sennesblätter, Rhabarber und am häufigsten Aloë verwendet. Die Untersuchung auf solche Bitterstoffe und sonstige Pflanzenstoffe ist nach Dragendorff-Kubicki[2]) auszuführen.

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 24, 30 und 29, 291.

[2]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1874, 13, 67.

11. Nachweis von Denaturirungsmitteln im Branntwein.

Ein Gehalt an Denaturirungsmitteln im Branntwein kann sowohl durch den Nachweis des Pyridins als auch des Holzgeistes festgestellt werden.

Der Nachweis des Pyridins geschieht mittels Chlorkadmium. Dieses erzeugt bei einem erheblichen Gehalt an Pyridin einen weissen, krystallinischen Niederschlag der die Flüssigkeit vollständig durchsetzt; bei starker Verdünnung des Pyridins tritt der Niederschlag erst nach einiger Zeit und entsprechend sehwächer ein.

Wurde dem Branntwein zur Entfernung des Pyridingeruches eine Säure zugesetzt, so bleibt der Niederschlag auf Zusatz von Chlorkadmium ganz aus, durch Schütteln des Branntweins mit Magnesia gelingt es jedoch leicht, das gebundene Pyridin wieder abzuscheiden und im Filtrat mit Chlorkadmium nachzuweisen. Diesen Verhältnissen ist auch in den amtlichen Vorschriften zur Prüfung von Branntwein auf Pyridin Rechnung getragen. Nach diesen Vorschriften prüft man den Branntwein mit blauem Lackmuspapier.

a) Dieses bleibt blau. Dann werden 10 ccm des Branntweins mit 5 ccm einer alkoholischen 5%-igen Lösung von wasserfreiem Kadmiumchlorid versetzt und gut durchgeschüttelt. Entsteht sofort eine Ausscheidung, so liegt denaturirter Branntwein vor; entsteht die Ausscheidung erst nach einiger Zeit, so liegt ein Gemisch von denaturirtem und nichtdenaturirtem Branntwein vor.

b) Der Streifen Lackmus wird geröthet. Dann werden 10 ccm des Branntweins mit 1 g gebrannter Magnesia gut durchgeschüttelt und filtrirt. Das Filtrat, welches blaues Lackmuspapier nicht mehr röthen darf, wird nach der Anleitung a) untersucht.

Auch die Methode von Schweissinger gründet sich darauf, die Gegenwart von Denaturirungsmitteln im Branntwein durch den Nachweis des Pyridins festzustellen. 10 ccm des zu untersuchenden Branntweins werden mit 10 Tropfen einer koncentrirten alkoholischen Quecksilberchloridlösung versetzt, umgeschüttelt und der Ruhe überlassen. Bei Anwesenheit von Pyridin entsteht ein dicker, weisser, krystallinischer Niederschlag. Durch diese Reaktion lässt sich noch ein Zusatz von 5% denaturirtem Spiritus = 0,025% Pyridin im Branntwein nachweisen.

Es ist angezeigt, zur Kontrolle einen Parallelversuch mit 10 ccm reinem Alkohol auszuführen.

Ist der Branntwein zuckerhaltig, so muss die Prüfung im Destillat vorgenommen werden.

Zur quantitativen Bestimmung des Pyridins kann dasselbe, vermöge seiner basischen Natur, direkt mit $^1/_{10}$ Normalsäure titrirt werden.

Als Indikator dient Methylorange. 1 ccm $^1/_{10}$ Normalsäure entspricht 0,0079 g Pyridin. Dieses Verfahren ist auch bei Gegenwart von Zucker und ätherischen Oelen anwendbar. Da Phenolphtaleïn gegen Pyridin indifferent ist, so kann man sich durch gleichzeitige Anwendung dieses Indikators von der Abwesenheit der Alkalien überzeugen, indem man mit $^1/_{10}$ Normalsäure titrirt, bis die anfangs goldgelbe Farbe in Weinroth übergeht.

Der Nachweis des Methylalkohols geschieht nach dem Verfahren von A. Riche und Ch. Bardy[1]) sowie von K. Windisch[2]), welches darauf beruht, dass Dimethylanilin bei der Oxydation einen violetten Farbstoff, Methylviolett, liefert, während bei der Oxydation des Diäthylanilins kein ähnlicher Farbstoff entsteht. Was die Ausführung dieser Methode anbetrifft, so sei hier auf die unten angegebenen Originalarbeiten verwiesen.

12. Nachweis von renaturirtem Spiritus in Spirituosen.

Nach H. Herzfeld[3]) gelingt es leicht das Pyridin durch Zusatz von circa 10 mal so viel Schwefelsäure als zu seiner Neutralisation erforderlich ist und nachfolgende Destillation vollkommen aus dem denaturirten Spiritus abzuscheiden, während das im Denaturirungsholzgeist zu ca. 30% vorhandene Aceton selbst auf guten Rektificirapparaten nicht durch Destillation abgeschieden werden kann. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, einen Gehalt an renaturirtem Spiritus durch das Vorhandensein von Aceton nachzuweisen. Die qualitative Prüfung auf Aceton geschieht in ammoniakalischer Lösung, der man eine Auflösung von Jod in Jodammonium zusetzt. Bei Gegenwart von Aceton entsteht ein Niederschlag von Jodoform.

Die quantitative Bestimmung kann nach der Methode von Messinger erfolgen[4]). Vgl. auch Bd. II S. 473.

13. Branntweinschärfen und Essenzen[5]).

Die Herstellung von Branntweinessenzen, deren Zusatz zu Branntwein entweder den Zweck hat, das konsumirende Publikum über einen mangelhaft niedrigen Alkoholgehalt hinwegzutäuschen, oder aber minderwerthigen Branntweinen den Anschein von Qualitätsbranntweinen zu

[1]) Compt. rend. 1875, 80, 1076; Monit. scientif. (3), 1875, 5, 627.
[2]) Arbeiten a. d. Kais. Gesundheitsamte 1893, 8, 286.
[3]) Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1898, 4, 389.
[4]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1890, S. 564.
[5]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt, Band 14, S. 684.

geben, hat sich in neuerer Zeit zu einem verhältnismässig lebhaften Industriezweig entwickelt. Diese Essenzen kommen unter verschiedenen Bezeichnungen in den Handel und diese lassen schon einigermaassen schliessen, in welcher Hinsicht die chemische Untersuchung hauptsächlich auszuführen ist. Die als Branntweinschärfen, Verstärkungsessenzen und ähnlich bezeichneten Produkte enthalten meistens Paprika-, Pfeffer-, Paradieskörner- etc. Extrakt, während die als Kornessenz, Nordhäuser Kornbasis und ähnlich bezeichneten in der Hauptsache Fuselöl und Ester, event. auch ätherische Oele enthalten. In den Schärfen, welche leicht an ihrem brennenden Geschmack zu erkennen sind, lassen sich die specifischen Extrakte durch die charakteristischen Farbenreaktionen, welche ihre Harze mit koncentrirter Schwefelsäure, bezw. mit koncentrirter Schwefelsäure, Zucker und Eisenchlorid geben, nachweisen. Zur Gewinnung dieser Harze werden 25—50 ccm Essenz auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und dem erkalteten Rückstand die Harze durch Behandeln mit etwa 20 ccm ätznatronhaltigem Wasser entzogen, wobei von etwa vorhandenem Piperin nur Spuren gelöst werden. Das alkalische Filtrat wird durch Ausschütteln mit Petroläther gereinigt, hierauf mit Schwefelsäure angesäuert und mit Petroläther einmal ausgeschüttelt. Der Rückstand des filtrirten Petrolätherauszugs aus der sauren Lösung stellt das Material für die Reaktionen dar.

Ist der Rückstand ein hellgelbes, oder röthlichgelbes Weichharz von brennend scharfem Geschmack, so wird dieses folgendermaassen weiter geprüft:

1. Das röthlich gelbe Harz färbt sich bei der Berührung mit Schwefelsäure vorübergehend schmutzig blau. Die anfangs bräunlichgelbe Lösung in Schwefelsäure färbt sich, am Rande beginnend, hellrosa, unter Abscheidung eines violetten Belags.

Schwefelsäure und ein Körnchen Zucker lösen mit denselben Farben. Die Lösung färbt sich bald vom Rande aus kirschroth: Harz des spanischen Pfeffers.

2. Das hellgelbe Weichharz löst sich in Schwefelsäure zitronengelb. Nach längerer Zeit, oft erst nach einer Stunde entsteht ein grüner Rand, der allmählich blau wird. Schwefelsäure und Zucker lösen gelb. Innerhalb einer Minute färbt sich der Rand der Lösung schön grün, bald darauf blau.

Nach Verlauf mehrerer Stunden hat sich ein blauer Belag abgeschieden: Die Harze von Paradieskörnern und Ingwerwurzel.

a) Wird das Harz beim Betupfen mit gelber Eisenchloridlösung und einigen Tropfen Alkohol vorübergehend röthlich-violett, so liegt ein Auszug von Paradieskörnern vor.

b) Die Essenz riecht und schmeckt nach Ingwer und das hellgelbe

Harz derselben färbt sich in Berührung mit Eisenchlorid und Alkohol hellgrünlichgelb: Ingwerwurzel.

Auf Piperin ist jede scharf schmeckende Essenz zu prüfen. Zur Gewinnung desselben wird der Abdampfrückstand der Essenz mit schwefelsäurehaltigem Wasser zerrieben und mit Chloroform bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt. Das Chloroform wird mit Kalkhydrat eingedampft und durch Ausziehen des Rückstandes mit Benzin das Piperin genügend rein erhalten.

14. Unterscheidung und Beurtheilung der einzelnen Branntweinsorten.

Eine sichere Entscheidung der häufig wiederkehrenden Frage, ob ein Branntwein echt, z. B. echter Kornbranntwein, Kirschwasser, Kognak, Rum oder Arak sei, ist auf Grund der chemischen Analyse nur in beschränktem Maasse möglich. Wenn man früher glaubte, der Gehalt an Fuselöl gebe einen Maassstab ab für die Beurtheilung der Güte oder Reinheit eines Branntweins, so ist durch die neueren Arbeiten auf diesem Gebiet, namentlich durch die zahlreichen Untersuchungen im Kaiserl. Gesundheitsamt nachgewiesen worden, dass der Fuselgehalt der Branntweine in verhältnismässig weiten Grenzen schwankt und dass häufig gerade die edleren Branntweinsorten einen höheren Fuselgehalt aufweisen als die gewöhnlichen Branntweine, hauptsächlich wenn die letzteren durch Verdünnen von Sprit mit Wasser hergestellt sind. Es ist dieser hohe Fuselölgehalt der Edelbranntweine um so erklärlicher, wenn man bedenkt, dass das feine Aroma derselben häufig durch höhere Alkohole, bezw. deren Ester mitbedingt ist. In Betreff des Fuselölgehaltes im Branntwein lässt sich somit nur für die gewöhnlicheren Sorten eine Vorschrift über den Maximalgehalt an solchem aufstellen; danach sind gewöhnliche Branntweine mit mehr als 0,3 Vol.-% Fuselöl zu beanstanden. Diese Grenze ist jedoch ziemlich hoch und es würde, namentlich in Anbetracht der stetigen Verbesserung der Destillirapparate, eine obere Grenze von 0,2 Vol.-% Fuselölgehalt mit Recht anzustreben sein.

Die gewöhnlichen Trinkbranntweine enthalten 25—45 Vol.-% Alkohol und keinen oder nur ganz wenig Abdampfrückstand. Der grösste Theil derselben ist mit Wasser verdünnter Sprit. Um festzustellen ob zum Verdünnen des Sprits reines Wasser verwendet wurde, ist auf Ammoniak, salpetrige Säure, Salpetersäure, Chlor etc., wie bei Wasser zu prüfen.

Der Kornbranntwein wird aus Roggen (Korn) gewonnen und häufig noch besonders über Wachholder-, Kümmel-, Anis- oder Fenchelfrüchte

rektificirt; er ist charakterisirt durch das Kornfuselöl, welches aus Oenanthäther, freier Oenanthylsäure, Kapryl-, Kaprinsäure etc. bestehen soll.

Die sogen. Doppelbranntweine sind sorgfältiger gereinigt als die gewöhnlichen Branntweine und besitzen einen etwas höheren Alkoholgehalt wie diese.

Kirschwasser und Zwetschgenbranntwein enthalten in frischem Zustande stets Blausäure[1]), welche jedoch allmählich abnimmt und die im Laufe der Zeit, besonders beim Lagern in hölzernen Gebinden, mitunter ganz verschwinden kann. Am leichtesten zersetzbar ist die freie Blausäure, während die gebundene widerstandsfähiger ist. Durch seinen Gehalt an freier Blausäure ist das Kirschwasser gekennzeichnet; die im Zwetschgenbranntwein enthaltene Blausäure findet sich meist nur in gebundenem Zustande, aus diesem Grunde ist sie manchen früheren Forschern entgangen.

Kognak (Franzbranntwein) wird durch Destillation des Weins gewonnen. Er zeichnet sich durch seinen Gehalt an höheren Alkoholen sowie an Estern der Propion-Butter-Kaprylsäure etc. aus. Sein eigenthümliches Aroma verdankt er hauptsächlich dem sogen. wohlriechenden Weinöl. Wirklich echter Kognak enthält keine künstlichen Farbstoffe, seine gelbe Farbe rührt vom Lagern in hölzernen (eichenen) Fässern her. Als eigentliches Destillationsprodukt kann er nur wenig Abdampfrückstand (Holzextrakt) und noch weniger einen erheblichen Gehalt an Mineralbestandtheilen besitzen.

Aldehyd und Furfurol sind im echten Kognak in erheblichen Mengen vorhanden. Bei der fraktionirten Destillation des echten Kognaks riechen die beiden ersten Destillate nach Aldehyd, das 3., 4., 5. und 6. Destillat giebt mit koncentrirter Schwefelsäure eine Rosafärbung, welche beim Erhitzen roth und dann gelbbraun wird. Das Bouquet befindet sich im 6. und 7. Destillat[2]).

Der durch Destillation von vergohrenen Weintrestern oder von Weinhefe gewonnene, sogenannte Tresterbranntwein ist gegenüber dem Kognak geringwerthig und kann diesen in keiner Beziehung ersetzen; trotzdem wird er demselben häufig beigemengt.

Rum, in England und Frankreich auch Taffia genannt, wird durch Destillation von vergohrener Zuckerrohrmelasse und vergohrenen Rückständen der Rohrzuckerfabrikation gewonnen. Der Originalrum enthält von 60—90 Vol.-% Alkohol, gelangt jedoch meist mit Wasser verdünnt oder mit verdünntem Feinsprit gestreckt in den Handel.

---

[1]) K. Windisch, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt Band 14, S. 309.

[2]) König, Die Untersuchung landwirthschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe 1898, S. 517.

Die Gelbfärbung soll, wie bei Kognak, von den Holzextraktstoffen der Lagerfässer herrühren.

Arak. Dieser wird aus Reis und den Samen der Arekapalme unter Zusatz des Saftes vom Kokosnussbaum (Batavia-Arak) gewonnen. Zur Unterscheidung des Araks von anderen Branntweinen, sowie zum Nachweis seiner Echtheit, bietet die chemische Untersuchung desselben noch weniger Beweismittel als bei den anderen Branntweinsorten.

Für die Beurtheilung von Branntwein und Likören bezüglich künstlicher Färbung, sowie Zuckerzusatz zum Kognak finden sich Anhaltspunkte in dem Bericht über die 12. Versammlung der freien Vereinigung bayr. Vertreter der angewandten Chemie; betreffend Zusammensetzung und Beurtheilung der Edelbranntweine vergleiche man die Arbeiten von K. Windisch[1]), sowie von C. Amthor und J. Zink[2]).

Im Allgemeinen gilt hinsichtlich der Unterscheidung und Beurtheilung von Branntweinen der von Nessler und Barth[3]) aufgestellte und von allen nachfolgenden Forschern bis jetzt immer wieder bestätigte Satz: „Dass durch die Prüfung des Geruchs und Geschmacks von Seiten wirklich sachverständiger Fachleute in weitaus den meisten Fällen eine sicherere Beurtheilung möglich ist, als sie mit Hülfe der chemischen Analyse gewonnen werden kann". Es darf jedoch nicht verkannt werden, dass die chemische Untersuchung für eine derartige Begutachtung von Branntweinen durch Fachleute in vielen Fällen eine werthvolle Unterlage bilden kann.

---

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 1893, 8, 257; 1895, 11, 285; 1898, 14, 309.

[2]) Forschungsber. über Lebensmittel 1897, 4, 362.

[3]) J. Nessler und M. Barth, Zeitschr. f. anal. Chemie 1885, 24, 3. — W. Fresenius, ebendaselbst 1890, 29, 305. — E. Sell, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 1890, 6, 373; 1891, 7, 240 und 252. — K. Windisch, ebendaselbst 1895, 11, 285; 1898, 14, 309.

Essig.

Von

Dr. G. Schüle,

Kgl. technologisches Institut Hohenheim.

Unter Essig versteht man ein durch Gährung aus alkoholischen Flüssigkeiten oder durch Verdünnen von Essigsprit mit Wasser gewonnenes Genuss- und Konservirungsmittel.

Je nach dem verwendeten Rohmaterial unterscheidet man folgende Essigsorten: Spritessig (Branntweinessig), Wein-, Bier-, Obst- oder Obstwein-, Honig-, Stärkezucker- und Malz-Essig. Holzessig, sowie der aus Eisessig oder Essigessenz durch Verdünnen mit Wasser hergestellte Kunstessig besitzt von den werthvollen Eigenschaften eines guten Essigs nur den einseitigen Geschmack und Geruch der Essigsäure und diese häufig beeinträchtigt durch brenzliche Stoffe (Produkte der trockenen Destillation des Holzes).

Der sogenannte Kräuteressig wird durch Extrahiren von geeigneten Kräutern mit den gewöhnlichen Essigsorten gewonnen.

Als Verfälschungen des Essigs kommen vor: Zusatz von Wasser oder von minderwerthigen Sorten zu theureren, ferner Zusatz von Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salzsäure), oder von organischen Säuren (Weinsäure, Oxalsäure) sowie von scharf schmeckenden Pflanzenstoffen und schädlichen Farbstoffen.

Zufällige Beimengungen: giftige Metalle, wie Kupfer, Blei oder Zink.

Krankhafte Veränderungen werden durch Pilzbildungen, durch Kahmhefen und andere, die Essigsäure oxydirende Mikroorganismen hervorgerufen. In den durch Gährung gewonnenen Essigsorten treten häufig die sogenannten Essigälchen (Anguillula oxoophila) auf, welche den Essig, wenn auch nicht unmittelbar schädlich, so doch höchst unappetitlich machen.

Die zur Untersuchung des Essigs bestimmte Probe soll womöglich in sterilisirten, mit (sterilisirtem) Korkstopfen verschlossenen Flaschen versandt werden und im Allgemeinen nicht unter $^1/_2$ l betragen.

Die Menge der bei der quantitativen Untersuchung ermittelten Bestandtheile ist in Gewichtsprocenten, d. h. Gramme in Grammen, anzugeben.

Untersuchungsmethoden.

1. Bestimmung des specifischen Gewichts.

Diese geschieht entweder mittels des Pyknometers oder mit der Westphal'schen Waage. Wenn auch die Kenntniss des specifischen Gewichts für die Beurtheilung eines Essigs von untergeordneter Bedeutung ist, so ist sie doch zur Berechnung der Untersuchungsresultate unentbehrlich.

2. Bestimmung der Gesammtsäure.

10 ccm Essig werden mit 10 ccm Wasser verdünnt und mit Normalalkali unter Verwendung von Phenolphtaleïn oder Lackmus als Indikator titrirt und aus der Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Normallauge die Gesammtsäure als Essigsäure berechnet (1 ccm Normallauge = 0,060 g $C_2H_4O_2$). Zur Umrechnung der Maassprocente in Gewichtsprocente wird die auf 100 ccm Essig bezogene Menge Essigsäure durch das specifische Gewicht des Essigs dividirt.

Stark gefärbte Essigsorten sind nach der Tüpfelmethode mit empfindlichem, violettem Lackmus-Papier zu titriren.

Um zu ermitteln, in wie weit die Gesammtsäure aus Essigsäure besteht, wird auf freie, fremde Säuren folgendermaassen geprüft.

a) Auf freie Mineralsäuren. Nachdem wie oben die Gesammtsäure festgestellt ist, wird der zu untersuchende Essig bis auf annähernd 2 % Essigsäuregehalt verdünnt und zu 20—25 ccm dieses Essigs 4—5 Tropfen einer 0,01 %-igen Methylviolettlösung[1]) gegeben. Tritt Grünfärbung ein, so deutet dies auf viel, Blaufärbung auf wenig freie Mineralsäure. Es ist empfehlenswerth, zum Vergleich einen Parallelversuch mit reinem Essig, dem etwas Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt ist, auszuführen.

Ist durch eine der obigen Reaktionen überhaupt die Gegenwart freier Mineralsäuren festgestellt, so handlt es sich darum, dieselben qualitativ und quantitativ zu bestimmen.

---

[1]) 0,1 g Methylviolett 2 B No. 56 von Bayer & Co., Elberfeld in 1 l Wasser gelöst.

Zum Nachweis von Schwefelsäure werden 50—100 ccm Essig mit 0,01 g Stärke versetzt und auf $^1/_5$ des ursprünglichen Volumens eingedampft; hierbei wird durch etwa anwesende freie Schwefelsäure die Stärke invertirt, und Jodlösung bewirkt alsdann keine Blaufärbung mehr. Tritt dagegen auf Zusatz von Jodlösung zu dem erkalteten Rückstand die charakteristische Blaufärbung ein, so ist die Abwesenheit von freier Schwefelsäure nachgewiesen. Oder man verdampft einige Kubikcentimeter Essig in einem Porzellanschälchen mit etwas Zucker auf dem Wasserbad zur Trockne; bei Gegenwart von freier Schwefelsäure hinterlässt der Essig infolge der Verkohlung des Zuckers einen schwarzen, im anderen Fall einen gelblichen bis hellbraunen Ring.

Zum Nachweis von freier Salzsäure oder Salpetersäure destillirt man 200 ccm Essig möglichst vollständig ab und prüft die eine Hälfte des Destillats mit salpetersaurer Silberlösung auf Salzsäure; die andere Hälfte wird mit Schwefelsäure und Brucinlösung oder mit koncentrirter Schwefelsäure und Eisenvitriol versetzt. Im ersten Fall erzeugt freie Salpetersäure eine Rosafärbung, im letzteren den bekannten braunen Ring.

b) Auf fremde, freie organische Säuren. Freie Weinsäure weist man nach durch Verdampfen von 300 ccm Essig, Aufnehmen des Rückstands mit Alkohol und Versetzen der Lösung mit Chlorkalium, wobei sich Weinstein abscheidet.

Freie Oxalsäure giebt mit Gypslösung einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Kalk.

Hat die vorerwähnte qualitative Untersuchung die Abwesenheit freier Säuren ergeben, so ist die Gesammtsäure als reine Essigsäure zu betrachten; andernfalls jedoch muss die Essigsäure für sich bestimmt werden, am besten nach der Methode von R. Fresenius. Zu diesem Zweck wird eine bestimmte Menge Essig mit Natrium- oder Kaliumkarbonat oder mit Barytwasser neutralisirt, die Essigsäure mit Phosphorsäure wieder in Freiheit gesetzt und auf dem Wasserbad im Dampfstrom destillirt, das Destillat in überschüssigem Normalalkali aufgefangen und mit Normalsäure zurücktitrirt.

Dieses Verfahren ist auch bei allen stark gefärbten Essigen, bei welchen die Tüpfelmethode keine ganz scharfe Endreaktion erkennen lässt, anzuwenden, ebenso bei Vorhandensein von brenzlichen Produkten.

Die ***Gesammtmenge der freien Mineralsäuren*** wird nach A. Hilger[1]) in folgender Weise bestimmt. 20 ccm Essig werden mit Normal-Natronlauge nach der Tüpfelmethode unter Anwendung von empfindlichem, violettem Lackmuspapier genau neutralisirt, sodann wird die

[1]) Archiv f. Hygiene, Bd. 8, S. 448.

neutrale Flüssigkeit in einer Porzellanschale auf etwa $^1/_{10}$ ihres ursprünglichen Volumens eingedampft und nach Zusatz einiger Tropfen Methylviolettlösung in der Siedehitze Normal-Schwefelsäure bis zum Farbenübergang zugesetzt. Was an Normallauge mehr verbraucht wurde wie an Normalsäure, entspricht der freien Mineralsäure des Essigs. Diese Methode gründet sich darauf, dass essigsaures Natron von verdünnter Schwefelsäure in der Siedehitze vollständig und glatt zersetzt wird und ein Ueberschuss an Schwefelsäure sich mit Methylviolett sehr scharf erkennen lässt.

Bestimmung der einzelnen freien Mineralsäuren. a) Salzsäure — und Salpetersäure — werden im Destillat in der üblichen Weise bestimmt.

M. Vizern[1]) schlägt vor, die Gesammtmenge einer jeden Säure im natürlichen Essig für sich zu bestimmen und von der gefundenen Menge die in der Asche enthaltene, gebundene abzuziehen. Je 50 ccm Essig werden zu diesem Zweck neutralisirt, zur Bestimmung der Schwefelsäure mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt. Zur Bestimmung der Salzsäure wird mit Salpetersäure angesäuert und die Salzsäure vermittelst Silbernitrat gefällt. Hierauf werden 50 ccm Essig eingedampft, verascht und in der Asche die betreffende Säure bestimmt. Die Differenz zwischen der ersten und letzten Bestimmung giebt die Menge der freien Säure an. Freie Salpetersäure kann ebenfalls nach dieser Methode bestimmt werden; die Ausführung der Bestimmung geschieht alsdann nach der Reduktionsmethode zu Ammoniak, siehe S. 273, 1. Band.

Fremde, freie organische Säuren. Weinsäure wird wie im Wein bestimmt.

Oxalsäure wird mit Gypslösung ausgefällt, der Niederschlag filtrirt, stark geglüht und gewogen. 1 g Ca O = 1,286 g Oxalsäure.

8. Bestimmung des Alkohols.

a) Qualitativ. 200—400 ccm Essig werden neutralisirt und destillirt, das Destillat erwärmt, einige Tropfen einer gesättigten Lösung von Jod in Jodkalium (1 Theil Jodkalium in 5—6 Theilen Wasser) zugesetzt und verdünnte Kalilauge zugegben bis die braune Jodfarbe verschwunden ist. Hierauf stellt man die Probe in heisses Wasser und lässt darin erkalten: bei Gegenwart erheblicher Mengen von Alkohol entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag von Jodoform. Spuren von Alkohol geben sich durch den Jodoformgeruch zu erkennen.

[1]) Chem. Ztg. 1886, Repert. S. 83.

b) Quantitativ. 400 ccm Essig werden genau neutralisirt und davon 200 ccm abdestillirt. Diese 200 ccm enthalten zwar allen Alkohol des Essigs; da aber der Alkoholgehalt des Essigs meist nur ein geringer ist, so wird das erste Destillat zum Zweck der Koncentration des Alkohols einer zweiten Destillation unterworfen, die zuerst übergehenden 100 ccm gesammelt und darin das specifische Gewicht bei 15° C. bestimmt. Aus der Alkoholtabelle von K. Windisch (vgl. bei „Wein") wird der dem specifischen Gewicht entsprechende Alkoholgehalt abgelesen; der vierte Theil des letzteren entspricht sodann dem Alkohol, der in 100 ccm Essig enthalten ist.

4. Aldehyd

wird im Destillat wie bei Branntwein nachgewiesen. (Reaktion mit salzsaurem m. Phenylendiamin oder mit ammoniakalischer Silberlösung.)

5. Extrakt und Asche.

100 ccm Essig werden in einer flachen Platinschale eingedampft und der Rückstand wie bei Wein behandelt. Zur Bestimmung der Mineralbestandtheile wird der Extrakt verascht und geglüht. Um beim Glühen ein Verspritzen zu vermeiden, wird auf die Platinschale ein rundes Filter von bekanntem Aschengehalt aufgelegt und mit verascht. Bei Obstessig ist mit Vorsicht zu veraschen, weil die Asche desselben schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur anfängt, sich zu verflüchtigen. Es sollten deshalb nur kleine Quantitäten, nicht über 10 ccm, auf einmal verascht werden[1]).

6. Scharfe Pflanzenstoffe.

Zum Nachweis derselben werden 50—100 ccm Essig mit Alkali oder kohlensaurem Alkali genau neutralisirt und eingedampft, der Abdampfrückstand in wenig Wasser gelöst und auf seinen Geschmack geprüft. Bei reinem Essig ist der Geschmack des Rückstandes schwach salzig, bei mit obigen Stoffen verfälschtem brennend scharf. Wird der neutrale Abdampfrückstand mit Aether extrahirt und der Aether verdunstet, so giebt sich ein Gehalt an scharfen Pflanzenstoffen durch den Geschmack dieses Auszugs zu erkennen.

7. Giftige Metalle.

200—500 ccm Essig werden nahezu zur Trockne eingedampft, mit salzsäurehaltigem Wasser wieder aufgenommen und nöthigenfalls filtrirt, in die klare Flüssigkeit wird Schwefelwasserstoff eingeleitet und in be-

[1]) A. W. Smith, Chem. Ztg. 1898, No. 7.

kannter Weise auf Kupfer etc. geprüft. Oder man verascht den Abdampfrückstand unter Zusatz von Soda und Salpeter und bestimmt vorhandene giftige Metalle in der Asche.

8. Künstliche Färbung.

Da der Zusatz von künstlichen Farbstoffen zu Essig nur den Zweck hat, diesem das Aussehen der edleren Gährungsessige, in erster Linie also das des Weinessigs, zu geben, so sind auch die Färbemittel ganz ähnliche wie bei Wein. Sie werden ebenso nachgewiesen wie dort und zwar unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Gesetzes vom 5. Juli 1887.

9. Nachweis von Konservirungsmitteln.

Von Konservirungsmitteln findet die Salicylsäure und die Benzoësäure die häufigste Verwendung, hauptsächlich für Einmachessig. Man entzieht sie dem Essig durch Ausschütteln mit Aether und weist sie in bekannter Weise nach. Zur Ermittelung der Borsäure wird der Essig alkalisch gemacht, verascht und die Asche mit Kurkumapapier oder Methylalkohol auf Borsäure geprüft. Formaldehyd wird entweder im Essig selbst, besser aber im Destillat nachgewiesen, wobei schwache Reaktionen auf Formaldehyd unberücksichtigt bleiben, weil auch Essig, der frei von Formaldehyd ist, eine schwache, scheinbare Formaldehydreaktion geben kann[1]).

10. Unterscheidung der einzelnen Essigsorten.

In den meisten Fällen wird es sich um die Entscheidung handeln, ob ein Essig Weinessig ist oder nicht. Letzterer unterscheidet sich von anderen Essigsorten durch seinen dem Weinbouquet ähnlichen Geruch und angenehmen Geschmack. Ausserdem enthält Weinessig gewöhnlich Glycerin und besonders Weinstein, mitunter auch freie Weinsäure. Diese Bestandtheile können aber auch fehlen, ohne dass man zu der Annahme berechtigt wäre, der betreffende Essig sei kein Weinessig. Ebenso wenig ist das Vorhandensein von Weinstein, Glycerin und Weinsäure ein vollgültiger Beweis dafür, dass ein als Weinessig bezeichneter Essig, auch wenn er obgenannte Bestandtheile im richtigen Mengenverhältniss aufweist, echter Weinessig ist, weil durch Zusatz dieser Körper in chemischer Hinsicht den meisten Essigen der Charakter eines Weinessigs ertheilt werden kann. Die Bestimmung des Weinsteins geschieht wie bei Wein.

---

[1]) K. Farnsteiner, Forschungsberichte über Lebensmittel 1897, 4, 8.

Obstessig ist durch seinen Gehalt an Aepfelsäure und äpfelsauren Salzen zu erkennen. Eine grössere Menge des Essigs wird koncentrirt, mit Bleiacetat gefällt und abfiltrirt. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Schwefelblei abfiltrirt und das durch Eindampfen von Schwefelwasserstoff befreite Filtrat titrirt. Die so erhaltene Menge der Aepfelsäure ist annähernd quantitativ. Oder man erwärmt das von Schwefelwasserstoff befreite Filtrat mit Calciumkarbonat, filtrirt und weist das äpfelsaure Calcium mikroskopisch durch seine charakteristische Krystallform nach. Das krystallisirte äpfelsaure Calcium kann auch daran erkannt werden, dass beim Erwärmen unter Wasser die Krystalle schmelzen. Nach A. W. Smith unterscheidet sich die Asche des Obstessigs von derjenigen anderer Essigsorten dadurch, dass sie einen niedrigeren Gehalt an Chloriden und Sulfaten, dagegen einen höheren Gehalt an Alkalikarbonaten und Phosphaten besitzt wie diese.

Zur Bestimmung der Alkalinität der Asche des Obstessigs werden 25 g Essig eingedampft, verascht, mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen und die wässerige Lösung mit Normalsäure titrirt; als Indikator dient Methylorange.

Bier-, Malz- und Stärkezuckeressig werden an ihrem Gehalt an Dextrin erkannt. Zu dessen Nachweis wird der Essig mit gleich viel starkem Alkohol vermischt, wodurch das Dextrin als zäher, klebriger Niederschlag ausgeschieden wird. Nach O. Hehner sind Bier- und Malzessige an ihrem hohen Gehalt an Phosphorsäure zu erkennen. Nimmt man an, dass der Malzextrakt, d. h. die Trockensubstanz der ursprünglichen (unvergohrenen) Bierwürze, die sogenannte Stammwürze, nicht unter 0,7 % Phosphorsäure enthält und berechnet man aus Essigsäuregehalt und Extrakt die Trockensubstanz der Stammwürze des Bieres, aus dem der Essig hervorgegangen sein soll, so muss der gefundene Phosphorsäuregehalt mindestens 0,7% dieser Trockensubstanz betragen. Die Trockensubstanz der Stammwürze eines Bieressigs wird wenigstens annähernd gefunden, wenn man den Essigsäuregehalt mit 1,5 multiplicirt und zum Essigextrakt addirt.

Spritessig unterscheidet sich von den vorgenannten Essigsorten durch seinen geringen Gehalt an Extrakt und Asche; letztere reagirt entweder neutral oder schwach alkalisch.

Holzessig, sowie der aus Essigsäure oder Essigessenz durch Verdünnen mit Wasser hergestellte Essig hinterlässt nur wenig Abdampf- und Glührückstand. Mitunter enthält solcher Essig empyreumatische Stoffe (Holztheerbestandtheile); die Gegenwart derselben wird nach der Methode von Cazeneuve und Cotton[1]) mit einer 0,1%-igen wässerigen

[1]) Bull. de la soc. chim. 35, 102.

Lösung von übermangansaurem Kali, welche durch diese Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur rasch entfärbt wird, nachgewiesen. Zum Nachweis von Phenolen wird der ätherische Essigauszug mit Bromwasser versetzt; sind Phenole vorhanden, so werden sie durch dieses als unlösliche Verbindungen abgeschieden.

Der Gährungsessig unterscheidet sich von den durch Destillation gewonnenen Produkten durch seinen Gehalt an Mikroorganismen; der Nachweis dieser letzteren durch die mikroskopische bezw. bakteriologische Untersuchung kann somit als Anhaltspunkt zur Unterscheidung dieser beiden Arten von Essig dienen.

11. Beurtheilung des Essigs.

1. Speiseessig soll nicht unter 3 % Essigsäure ($C_2 H_4 O_2$) enthalten.

2. Derselbe soll klar und durchsichtig sein. Durch Essigälchen getrübter oder mit Pilzwucherungen bedeckter Essig ist zu beanstanden.

Speiseessig darf:

3. keine giftigen Metalle,

4. keine scharf schmeckenden Stoffe,

5. keine Mineralsäuren und

6. keine Holztheerbestandtheile (Phenole, Kreosot etc.)

enthalten.

7. Ein Zusatz von Konservirungsmitteln ist nur dann statthaft, wenn derselbe aus der Bezeichnung unzweideutig zu ersehen ist.

8. Fruchtessige, überhaupt Essigsorten, deren Abstammung im Handelsverkehr genau angegeben wird, dürfen keine Beimengungen von Spiritusessig oder dem aus Essigsäure oder Essigessenz hergestellten Erzeugniss enthalten.

Die Untersuchung des Weines.

Von

Dr. Karl Windisch,

Dirigenten der oenochemischen Versuchsstation zu Geisenheim a. Rh.

Vorbemerkung.

Der im Nachstehenden behandelte Abschnitt unterscheidet sich von den übrigen in diesem Handbuche bearbeiteten Gegenständen dadurch, dass nicht nur der Verkehr mit Wein durch ein besonderes Gesetz geregelt ist, sondern dass auch für die Untersuchung des Weines amtliche Vorschriften bestehen, welche bei allen im Auftrage von Gerichten, Polizeibehörden und sonstigen Behörden ausgeführten Weinuntersuchungen seitens der Chemiker angewandt werden müssen. Die Beurtheilung des Weines erfolgt auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes vom 14. Mai 1879 und des Gesetzes vom 20. April 1892, betreffend den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken, sowie der Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 29. April 1892, betreffend die Ausführung dieses Gesetzes. Zu Folge der Ermächtigung im § 12 des Weingesetzes ist unter dem 25. Juni 1896 seitens des Reichskanzlers die amtliche „Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines“ bekannt gemacht worden. Diese Anweisung umfasst die Mehrzahl der wichtigsten Verfahren der Weinuntersuchung.

Im Folgenden sind zunächst die Verfahren behandelt, für die officielle Vorschriften bestehen; diese sind, soweit nothwendig, wörtlich abgedruckt und mit erläuternden Bemerkungen versehen, die in kleiner Schrift gedruckt sind. Daran schliessen sich die Verfahren, die in der amtlichen Anweisung nicht berücksichtigt sind, und zuletzt folgt die Beurtheilung des Weines auf Grund der chemischen Untersuchung[1]).

[1]) Dem Zwecke und Umfange des vorliegenden Werkes entsprechend konnten hier nur die Hauptthatsachen der Weinchemie behandelt werden. Bezüglich der näheren Einzelheiten der Weinuntersuchung sei auf die nachstehenden Specialwerke verwiesen: Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurtheilung des Weines. Berlin 1896 bei Julius Springer. Th. W. Fresenius, Borgmann's Anleitung zur chemischen Untersuchung des Weines. Wiesbaden 1898 bei C. W. Kreidel.

I. Die Untersuchung des Weines.

A. Vorschriften für das Entnehmen, Bezeichnen, Aufbewahren und Einsenden von Wein zum Zwecke der chemischen Untersuchung, sowie Bemerkungen allgemeinen Inhaltes.

1. Von jedem Wein, welcher einer chemischen Untersuchung unterworfen werden soll, ist eine Probe von mindestens $1^1/_2$ Liter zu entnehmen. Diese Menge genügt für die in der Regel auszuführenden Bestimmungen (s. Nr. 5). Der Mehrbedarf für anderweite Untersuchungen ist von der Art der letzteren abhängig.

2. Die zu verwendenden Flaschen und Korke müssen vollkommen rein sein. Krüge oder undurchsichtige Flaschen, in welchen etwa vorhandene Unreinlichkeiten nicht erkannt werden können, dürfen nicht verwendet werden.

3. Jede Flasche ist mit einem das unbefugte Oeffnen verhindernden Verschlusse und einem anzuklebenden Zettel zu versehen, auf welchem die zur Feststellung der Identität nothwendigen Vermerke angegeben sind. Ausserdem ist gesondert anzugeben: die Grösse und der Füllungsgrad der Fässer und die äussere Beschaffenheit des Weines; insbesondere ist zu bemerken, wie weit etwa Kahmbildung eingetreten ist.

4. Die Proben sind sofort nach der Entnahme an die Untersuchungsstelle zu befördern; ist eine alsbaldige Absendung nicht ausführbar, so sind die Flaschen an einem vor Sonnenlicht geschützten, kühlen Ort liegend aufzubewahren. Bei Jungweinen ist wegen ihrer leichten Veränderlichkeit auf besonders schnelle Beförderung Bedacht zu nehmen.

5. Zum Zweck der Beurtheilung der Weine sind die Prüfungen und Bestimmungen in der Regel auf folgende Eigenschaften und Bestandtheile jeder Weinprobe zu erstrecken:

1. Specifisches Gewicht,
2. Alkohol,
3. Extrakt,
4. Mineralbestandtheile,
5. Schwefelsäure bei Rothweinen,
6. Freie Säuren (Gesammtsäure),
7. Flüchtige Säuren,
8. Nichtflüchtige Säuren,
9. Glycerin,
10. Zucker,
11. Polarisation,
12. Unreinen Stärkezucker, qualitativ,
13. Fremde Farbstoffe bei Rothweinen.

Unter besonderen Verhältnissen sind die Prüfungen und Bestimmungen noch auf nachbezeichnete Bestandtheile auszudehnen:

14. Gesammtweinsteinsäure, freie Weinsteinsäure, Weinstein und an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure,
15. Schwefelsäure bei Weissweinen,
16. Schweflige Säure,
17. Saccharin,
18. Salicylsäure, qualitativ,
19. Gummi und Dextrin, qualitativ,
20. Gerbstoff,
21. Chlor,
22. Phosphorsäure,
23. Salpetersäure, qualitativ,
24. Baryum,
25. Strontium,
26. Kupfer.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der angegebenen Reihenfolge aufzuführen. Bei dem Nachweis und der Bestimmung solcher Weinbestandtheile, welche hier nicht aufgeführt sind, ist stets das angewandte Untersuchungsverfahren anzugeben.

6. Als Normaltemperatur wird die Temperatur von 15° C. festgesetzt; mithin sind alle im Folgenden vorgeschriebenen Abmessungen des Weines bei dieser Temperatur vorzunehmen und sind die Ergebnisse hierauf zu beziehen. Trübe Weine sind vor der Untersuchung zu filtriren; liegt ihre Temperatur unter 15° C., so sind sie vor dem Filtriren mit den ungelösten Theilen auf 15° C. zu erwärmen und umzuschütteln.

7. Die Mengen der Weinbestandtheile werden in der Weise ausgedrückt, dass angegeben wird, wie viel Gramm des gesuchten Stoffes in 100 ccm Wein von 15° C. gefunden worden sind.

Die Angabe des Füllungsgrades der Fässer ist deshalb von Bedeutung, weil auf Weinen, die in nur theilweise gefüllten Fässern lagern, sich leicht Kulturen von Mikroorganismen ansiedeln, die die Zusammensetzung des Weines ändern, namentlich der Essigpilz (Mycoderma aceti) und der Kahmpilz (Mycoderma vini).

Die äussere Beschaffenheit des Weines giebt häufig Auskunft über Krankheiten desselben. Trübungen des Weines können hervorgerufen sein durch Hefezellen, durch andere Mikroorganismen (Essigpilz, Kahmpilz, Bakterien des umgeschlagenen Weines u. s. w.) oder durch Abscheidung gewisser Weinbestandtheile, wie Weinstein, weinsaurer Kalk, Farbstoffe u. s. w. Die Art der Trübungen erkennt man unter dem Mikroskop. Zur Abscheidung der Trübungen lässt man diese in einem Spitzglase absitzen oder centrifugirt oder filtrirt man den Wein.

Die Vorschriften zu 1 bis 4 beziehen sich nur auf die gerichtliche Untersuchung der Weine; für diese ist auch die ausschliessliche Verwendung geaichter Messgeräthe vorgeschrieben.

B. Ausführung der Untersuchungen.

a) Die vom Bundesrathe vorgeschriebenen Untersuchungen.

1. Bestimmung des specifischen Gewichtes.[1])

Das specifische Gewicht des Weines wird nach der officiellen Vorschrift mit Hülfe des Pyknometers bestimmt.

Bei nicht gerichtlichen Untersuchungen kann man das specifische Gewicht der Weine auch mit einer genauen, geprüften Westphal'schen (Mohr'schen) Waage oder mit hinreichend fein eingetheilten Aräometern, sogenannten Densimetern oder Dichtigkeitsspindeln, bestimmen. Nur für Weine mit mehr als 4 g Extrakt in 100 ccm hat die genaue Bestimmung des specifischen Gewichtes eine grössere Bedeutung, da es hier zur Ermittelung des Extraktgehaltes herange zogen wird.

2. Bestimmung des Alkohols.

Der zum Zwecke der Bestimmung des specifischen Gewichtes (Nr. 1) im Pyknometer enthaltene Wein wird in einen Destillirkolben von 150—200 ccm Inhalt übergeführt und das Pyknometer dreimal mit wenig Wasser nachgespült. Man giebt zur Verhinderung etwaigen Schäumens ein wenig Tannin in den Kolben und verbindet diesen durch Gummistopfen und Kugelröhre mit einem Liebig'schen Kühler; als Vorlage benutzt man das Pyknometer, in welchem der Wein abgemessen worden ist. Nunmehr destillirt man, bis etwa 35 ccm Flüssigkeit übergegangen sind, füllt das Pyknometer mit Wasser bis nahe zum Halse auf, mischt durch quirlende Bewegung solange, bis Schichten von verschiedener Dichtigkeit nicht mehr wahrzunehmen sind, stellt die Flüssigkeit $^1/_2$ Stunde in ein Wasserbad von 15° C. und fügt mit Hülfe eines Haarröhrchens vorsichtig Wasser von 15° C. zu, bis der untere Rand der Flüssigkeitsoberfläche gerade die Marke berührt. Dann trocknet man den leeren Theil des Pyknometerhalses mit Stäbchen aus Filtrirpapier, wägt und berechnet das specifische Gewicht des Destillates in der unter Nr. 1 angegebenen Weise. Die diesem specifischen Gewichte entsprechenden Gramme Alkohol in 100 ccm Wein werden aus der zweiten Spalte der Tafel I entnommen[2]).

Anmerkung: Bei der Untersuchung von Verschnittweinen ist der Alkohol in Vol.-% nach Maassgabe der dritten Spalte der Tafel I anzugeben.

Mit dem Alkohol gehen auch kleine Mengen flüchtiger Säuren in das Destillat über; bei normalen Weinen ist deren Menge aber so gering, dass sie das specifische Gewicht des Destillates nicht merkbar beeinflussen. Bei stark stichigen,

---

[1]) Den Wortlaut der amtlichen Anweisung siehe in: Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurtheilung des Weines. Berlin 1896, S. 48. Vgl. auch S. 444.

[2]) Die weiter unten in abgekürzter Form abgedruckte Alkoholtafel ist entnommen aus: Karl Windisch, Tafel zur Ermittelung des Alkoholgehaltes von Alkohol-Wassermischungen aus dem specifischen Gewicht. Berlin 1893 bei Julius Springer.

an Essigsäure reichen Weinen ist es dagegen nothwendig, den Wein vor der Destillation zu neutralisiren[1]). Sehr extraktreiche Süssweine darf man nicht zu weit destilliren, da der Destillationsrückstand anderenfalls leicht anbrennen kann.

Bei nicht gerichtlichen Weinuntersuchungen kann man den Alkoholgehalt des auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllten Destillates mit Hülfe eines genauen Alkoholometers bestimmen. Die besonderen, für die Bestimmung des Alkohols ohne Destillation vorgeschlagenen Apparate, z. B. das Vaporimeter, das Ebullioskop, das Liquometer (Kapillarimeter), der Tropfenzähler (Stalagmometer), ferner das spektroskopische und das kryoskopische Verfahren u. s. w. sind nicht zu empfehlen, da sie zum Mindesten unsicher sind. Dasselbe gilt von der indirekten Ermittelung des Alkohols aus dem specifischen Gewichte des ursprünglichen und des entgeisteten Weines.

3. Bestimmung des Extraktes (Gehaltes an Extraktstoffen).

Unter Extrakt (Gesammtgehalt an Extraktstoffen) im Sinne der Bekanntmachung vom 29. April 1892 (Reichs-Gesetzbl. S. 600) sind die ursprünglich gelöst gewesenen Bestandtheile des entgeisteten und entwässerten ausgegohrenen Weines zu verstehen.

Da das für die Bestimmung des Extraktgehaltes zu wählende Verfahren sich nach der Extraktmenge richtet, so berechnet man zunächst den Werth von x aus nachstehender Formel:

$$x = 1 + S - S_1.$$

Hierbei bedeutet:

S das specifische Gewicht des Weines (nach Nr. 1 bestimmt),

S_1 das specifische Gewicht des alkoholischen, auf das ursprüngliche Maass aufgefüllten Destillates des Weines (nach Nr. 2 bestimmt).

Die dem Werthe von x nach Maassgabe der Tafel II[2]) entsprechende Zahl E wird aus der zweiten Spalte dieser Tafel entnommen.

a) Ist E nicht grösser als 3, so wird die endgültige Bestimmung des Extraktes in folgender Weise ausgeführt. Man setzt eine gewogene Platinschale von etwa 85 mm Durchmesser, 20 mm Höhe und 75 ccm Inhalt, welche ungefähr 20 g wiegt, auf ein Wasserbad mit lebhaft kochendem Wasser und lässt aus einer Pipette 50 ccm Wein von 15° C. in dieselbe fliessen. Sobald der Wein bis zur dickflüssigen Beschaffenheit eingedampft ist, setzt man die Schale mit dem Rückstande $2^1/_2$ Stunde

[1]) C. Amthor, Zeitschr. Unters. Nahr. u. Genussm. 1898, **1**, 811.

[2]) Die weiter unten nur in abgekürzter Form abgedruckte Tafel II bildet einen Auszug aus: Karl Windisch, Tafel zur Ermittelung des Zuckergehaltes wässeriger Zuckerlösungen aus der Dichte bei 15° C. Zugleich Extrakttafel für die Untersuchung von Bier, Süssweinen, Likören, Fruchtsäften u. s. w. Nach der amtlichen Tafel der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Kommission berechnet. Berlin 1896 bei Julius Springer. — Die Zahl x entspricht der „Dichte bei 15° C.“, E den „Gramm Zucker in 100 ccm“ der genannten Zucker- und Extrakttafel.

in einen Trockenkasten, zwischen dessen Doppelwandungen Wasser lebhaft siedet, lässt dann im Exsikkator erkalten und findet durch Wägung den genauen Extraktgehalt.

b) Ist E grösser als 3, aber kleiner als 4, so lässt man aus einer Bürette in die beschriebene Platinschale eine so berechnete Menge Wein fliessen, dass nicht mehr als 1,5 g Extrakt zur Wägung gelangen, und verfährt weiter, wie unter a) angegeben.

Berechnung zu a) und b). Wurden aus a ccm Wein b Gramm Extrakt erhalten, so sind enthalten: $x = 100 \frac{b}{a}$ g Extrakt in 100 ccm Wein.

c) Ist E gleich 4 oder grösser als 4, so giebt diese Zahl endgültig die Gramme Extrakt in 100 ccm Wein an.

Um einen Wein, der seiner Benennung nach einem inländischen Weinbaugebiete entsprechen soll, nach Maassgabe der Bekanntmachung vom 29. April 1892 zu beurtheilen und demgemäss den Extraktgehalt des vergohrenen Weines (s. Nr. 3 Abs. 1) zu ermitteln, sind die bei der Zuckerbestimmung (vergl. Nr. 10) gefundenen Zahlen zu Hülfe zu nehmen. Beträgt danach der Zuckergehalt mehr als 0,1 g in 100 ccm Wein, so ist die darüber hinausgehende Menge von der nach Nr. 3a, 3b oder 3c gefundenen Extraktzahl abzuziehen. Die verbleibende Zahl entspricht dem Extraktgehalte des vergohrenen Weines.

Bei der Extraktbestimmung werden die Weine mit weniger als 4 g Extrakt in 100 ccm und die mit 4 g oder mehr als 4 g Extrakt in 100 ccm grundsätzlich verschieden behandelt: bei den ersteren wird der Extraktgehalt direkt durch Eindampfen, bei den letzteren indirekt aus dem specifischen Gewichte des entgeisteten und auf das ursprüngliche Maass wieder aufgefüllten Weines bestimmt. Man hat daher in jedem Falle zunächst festzustellen, welches Verfahren man bei einem vorliegenden Weine einzuschlagen hat. Dies geschieht durch Rechnung mit Hülfe der Formel von Tabarié. Die nach dieser Formel berechnete Zahl x stellt das specifische Gewicht des entgeisteten und auf das ursprüngliche Maass wieder aufgefüllten Weines dar. Die der Zahl x entsprechende Zahl E giebt die zu dem specifischen Gewichte x gehörigen Gramme Extrakt in 100 ccm Wein an.

Die genaue Bestimmung des Extraktgehaltes ist wegen der Flüchtigkeit des Glycerins und sonstiger, unter Umständen beim Erhitzen des Weinextraktes eintretender Zersetzungen streng genommen nicht möglich. Man muss daher, um vergleichbare Werthe zu erhalten, die Vorschriften genau einhalten. Auch dann können noch Unterschiede in den gefundenen Extraktgehalten vorkommen, die namentlich bei Weinen, deren Extrakt der für gallisirte Weine festgesetzten Grenze nahekommt, von Bedeutung sind. Aus diesem Grunde hat die Kommission zur Bearbeitung einer Weinstatistik für Deutschland auf Vorschlag von W. Möslinger[1]) die Ausführung der direkten Extraktbestimmung durch folgende sehr beherzigenswerthe Beschlüsse präcisirt:

[1]) Forschungsber. über Lebensmittel 1896, 3, 286.

„50 ccm Wein von 15° C. werden in einer Platinschale von 85 mm oberem Durchmesser, 20 mm Höhe und 75 ccm Inhalt, welche ungefähr 20 g wiegt, auf lebhaft kochendem Wasserbade, das mit Ring oder Ausschnitt von 60 mm lichtem Durchmesser versehen ist, an zugfreiem Orte bis zur dickflüssigen Beschaffenheit eingedampft. Diese Operation nimmt etwa 40 Minuten in Anspruch. Gegen Ablauf dieser Zeit beobachtet man unausgesetzt das Fortschreiten der Eindampfung und sorgt, sobald der Wein schwieriger fliesst, durch öfteres Neigen der Schale nach allen Seiten nach Möglichkeit dafür, dass alle Theile des Schaleninhaltes durch den noch herumfliessenden Antheil immer aufs Neue benetzt werden, bis zum Eintritt des Endpunktes der Abdampfung. Letzterer ist erreicht, sobald die Flüssigkeit sich durch das Neigen der Schale nicht mehr sofort, sondern erst nach kurzem Zuwarten zu einem langsam fliessenden Tropfen vereinigen lässt und beim Erkalten der Schale so gut wie ganz unbeweglich wird. Alsdann wird die Schale aussen abgetrocknet und in die Zelle eines besonders eingerichteten Trockenschrankes[1]), dessen Wasser sich bereits im Sieden befindet, verbracht. Nach $2^1/_2$-stündigem Erhitzen, während dessen der Wasserstand unverändert bleiben muss und die Zelle schlechterdings nicht geöffnet worden sein darf, wird die Schale so rasch als möglich mit Deckel, Glas- oder Glimmerplatte bedeckt, herausgenommen und nach dem Erkalten im Exsikkator sofort gewogen."

Nach Versuchen von C. Amthor[2]) hat selbst der Barometerstand und damit die Höhenlage der einzelnen Orte einen merkbaren Einfluss auf den Ausfall der Extraktbestimmung, insofern als hiervon der Siedepunkt des Wassers und damit die Temperatur, bei welcher der Extrakt getrocknet wird, abhängig sind.

Die officiell vorgeschriebene Extrakttafel ist in Wirklichkeit eine Rohrzuckertafel, da der Zusammenhang zwischem dem specifischen Gewichte und dem Extraktgehalte entgeisteter Süssweine nicht genau bekannt ist und die Rohrzuckerlösungen ein annähernd gleiches specifisches Gewicht haben wie die wässerigen Süssweinextraktlösungen.

Neuerdings haben A. Halenke und W. Möslinger[3]) eine für die Temperatur von 15° C. geltende Extrakttafel für die Weinanalyse berechnet, welcher Trocknungsversuche mit Mosten zu Grunde liegen; dieselbe wurde von der „Kommission zur Bearbeitung einer Weinstatistik für Deutschland"[4]) vorgeschlagen und von M. Barth[5]), E. List[6]), W. Fresenius[7]) und Anderen benutzt und empfohlen.

Der Letztere hat die Halenke-Möslinger'sche Tafel durch Extrapolation bis auf das specifische Gewicht 1,0000 herab umgerechnet[8]).

---

[1]) Die Beschreibung des Trockenschrankes vergl. im Original.

[2]) Zeitschr. Unters. Nahr. u. Genussm. 1898, **1**, 812.

[3]) Zeitschr. analyt. Chemie 1895, **34**, 270.

[4]) Ebendort 1895, **34**, 651.

[5]) Forschungsber. über Lebensmittel 1896, **3**, 20.

[6]) Ebendort 1896, **3**, 81.

[7]) Th. W. Fresenius, Borgmann's Anleitung zur chem. Analyse des Weines. 2. Auflage. Wiesbaden, C. W. Kreidel's Verlag. 1898, S. 28.

[8]) Ebendort S. 208.

4. Bestimmung der Mineralbestandtheile.

Enthält der Wein weniger als 4 g Extrakt in 100 ccm, so wird der nach Nr. 3a oder 3b erhaltene Extrakt vorsichtig verkohlt, indem man eine kleine Flamme unter der Platinschale hin- und herbewegt. Die Kohle wird mit einem dicken Platindraht zerdrückt und mit heissem Wasser wiederholt ausgewaschen; den wässerigen Auszug filtrirt man durch ein kleines Filter von bekanntem geringem Aschengehalte in ein Bechergläschen. Nachdem die Kohle vollständig ausgelaugt ist, giebt man das Filterchen in die Platinschale zur Kohle, trocknet beide und verascht sie vollständig. Wenn die Asche weiss geworden ist, giesst man die filtrirte Lösung in die Platinschale zurück, verdampft dieselbe zur Trockne, benetzt den Rückstand mit einer Lösung von Ammoniumkarbonat, glüht ganz schwach, lässt im Exsikkator erkalten und wägt.

Enthält der Wein 4 g oder mehr Extrakt in 100 ccm, so verdampft man 25 ccm des Weines in einer geräumigen Platinschale und verkohlt den Rückstand sehr vorsichtig; die stark aufgeblähte Kohle wird in der vorher beschriebenen Weise weiter behandelt.

Berechnung: Wurden aus a ccm Wein b Gramm Mineralbestandtheile erhalten, so sind enthalten:

$$x = 100 \frac{b}{a} \text{ Gramm Mineralbestandtheile in 100 ccm Wein.}$$

Sehr zuckerreiche Weine lassen sich nur ungemein schwer veraschen, da der schmelzende Extrakt sich stark aufbläht und auch bei Verwendung von grossen Platinschalen leicht überschäumt. Von solchen Weinen werden 50 ccm entgeistet, bis zu einem Zuckergehalt von 10—15% verdünnt, mit einer Spur Hefe geimpft und bei 25—30° C. vergohren. Die vergohrene Flüssigkeit wird mit dem Bodensatze in eine Platinschale gespült, eingedampft und der Rückstand in der beschriebenen Weise verascht.

5. Bestimmung der Schwefelsäure in Rothweinen.[1])

Die Schwefelsäure wird in 50 ccm heissem, mit Salzsäure angesäuertem Wein mit Chlorbaryumlösung gefällt.

Bei Rothweinen ist der Baryumsulfatniederschlag stets roth gefärbt, da gleichzeitig mit ihm noch andere Stoffe gefällt werden. Diesen Niederschlag glüht man, schmilzt ihn mit Soda und Salpeter, löst die Schmelze im Wasser, filtrirt, wäscht gut aus, säuert die Lösung mit Salzsäure an, verjagt die Salpetersäure durch Eindampfen und fällt heiss mit Chlorbaryum.

---

[1]) Den Wortlaut der amtlichen Anweisung siehe in: Karl Windisch, Chem. Untersuchung u. Beurtheilung des Weines. Berlin 1896, S. 66.

6. Bestimmung der freien Säuren (Gesammtsäure).

25 ccm Wein werden bis zum beginnenden Sieden erhitzt und die heisse Flüssigkeit mit einer Alkalilauge, welche nicht schwächer als $^1/_4$-normal ist, titrirt. Wird Normallauge verwendet, so müssen Büretten von etwa 10 ccm Inhalt benutzt werden, welche die Abschätzung von $^1/_{100}$ ccm gestatten. Der Sättigungspunkt wird durch Tüpfeln auf empfindlichem violettem Lackmuspapier festgestellt; dieser Punkt ist erreicht, wenn ein auf das trockene Lackmuspapier aufgesetzter Tropfen keine Röthung mehr hervorruft. Die freien Säuren sind als Weinsteinsäure zu berechnen.

An Stelle des gewöhnlichen Lackmuspapiers empfehlen Halenke und Möslinger[1]) ein mit Hülfe eines Bestandtheiles des Lackmusfarbstoffes, der Azolithminsäure, hergestelltes Indikatorpapier. Ein zweiter Vorschlag von Halenke und Möslinger geht dahin, die zur Bestimmung der Gesammtsäure zu verwendende Alkalilauge gegen reine, gepulverte, über Schwefelsäure getrocknete Weinsteinsäure zu stellen.

7. Bestimmung der flüchtigen Säuren.[2])

Die flüchtigen Säuren werden mit Wasserdampf überdestillirt. Von 50 ccm Wein werden etwa 25 ccm abdestillirt und dann Wasserdampf eingeleitet; durch zweckmässiges Erwärmen des Kolbens trägt man dafür Sorge, dass die Menge der Flüssigkeit in demselben sich nicht mehr ändert. Man unterbricht die Destillation, wenn 200 ccm Flüssigkeit übergegangen sind. Man versetzt das Destillat mit Phenolphtaleïn und titrirt die Säuren. Die flüchtigen Säuren werden als Essigsäure ($C_2H_4O_2$) berechnet.

Nach W. Möslinger[3]) soll die lichte Weite der Einströmungsspitze für den Wasserdampf 1 mm betragen; die Flammen sollen so geregelt werden, dass die 200 ccm Destillat in etwa 50 Minuten erhalten werden mit einem Spielraum von 5 Minuten.

Bei stark essigstichigen Weinen, die sehr reich an Essigsäure sind, findet sich die Gesammtmenge der Essigsäure häufig nicht in den ersten 200 ccm Destillat. Es ist daher zu empfehlen, dass man, wenn 200 ccm Flüssigkeit überdestillirt sind, das nachfolgende Destillat auf seine Reaktion prüft. Das Nachdestillat reagirt fast ausnahmslos noch sauer, meist aber sehr schwach; wenn es noch stark sauer reagirt, muss man noch weiter destilliren und das Nachdestillat titriren.

---

[1]) Zeitschr. analyt. Chemie 1895, **34**, 274.

[2]) Den Wortlaut der amtlichen Anweisung siehe in: Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurtheilung des Weines. Berlin 1896, S. 70.

[3]) Forschungsber. über Lebensmittel 1897, **4**, 329.

8. Bestimmung der nichtflüchtigen Säuren.

Die Menge der nichtflüchtigen Säuren im Wein, welche als Weinsteinsäure anzugeben sind, wird durch Rechnung gefunden.

Bedeutet:

a die Gramme freie Säuren in 100 ccm Wein, als Weinsteinsäure berechnet,

b die Gramme flüchtige Säuren in 100 ccm Wein, als Essigsäure berechnet,

x die Gramme nichtflüchtige Säuren in 100 ccm Wein, als Weinsteinsäure berechnet,

so sind enthalten:

$x = (a - 1{,}25\ b)$ Gramm nichtflüchtige Säuren, als Weinsteinsäure berechnet, in 100 ccm Wein.

9. Bestimmung des Glycerins.

a) In Weinen mit weniger als 2 g Zucker in 100 ccm.

Man dampft 100 ccm Wein in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade auf etwa 10 ccm ein, versetzt den Rückstand mit etwa 1 g Quarzsand und soviel Kalkmilch von 40% Kalkhydrat, dass auf je 1 g Extrakt 1,5—2 ccm Kalkmilch kommen, und verdampft fast bis zur Trockne. Der feuchte Rückstand wird mit etwa 5 ccm Alkohol von 96 Maassprocent versetzt, die an der Wand der Porzellanschale haftende Masse mit einem Spatel losgelöst und mit einem kleinen Pistill unter Zusatz kleiner Mengen Alkohol von 96 Maassprocent zu einem feinen Brei zerrieben. Spatel und Pistill werden mit Alkohol von gleichem Gehalte abgespült. Unter beständigem Umrühren erhitzt man die Schale auf dem Wasserbade bis zum Beginne des Siedens und giesst die trübe alkoholische Flüssigkeit durch einen kleinen Trichter in ein 100 ccm-Kölbchen. Der in der Schale zurückbleibende pulverige Rückstand wird unter Umrühren mit 10—12 ccm Alkohol von 96 Maassprocent wiederum heiss ausgezogen, der Auszug in das 100 ccm-Kölbchen gegossen und dieses Verfahren solange wiederholt, bis die Menge der Auszüge etwa 95 ccm beträgt; der unlösliche Rückstand verbleibt in der Schale. Dann spült man das auf dem 100 ccm-Kölbchen sitzende Trichterchen mit Alkohol ab, kühlt den alkoholischen Auszug auf 15° C. ab und füllt ihn mit Alkohol von 96 Maassprocent auf 100 ccm auf. Nach tüchtigem Umschütteln filtrirt man den alkoholischen Auszug durch ein Faltenfilter in einen eingetheilten Glascylinder. 90 ccm Filtrat werden in eine Porzellanschale übergeführt und auf dem heissen Wasserbade unter Vermeiden des lebhaften Siedens des Alkohols eingedampft. Der Rückstand wird mit kleinen Mengen absoluten Alkohols aufge-

nommen, die Lösung in einen eingetheilten Glascylinder mit Stopfen gegossen und die Schale mit kleinen Mengen absoluten Alkohols nachgewaschen, bis die alkoholische Lösung genau 15 ccm beträgt. Zu der Lösung setzt man dreimal je 7,5 ccm absoluten Aether und schüttelt nach jedem Zusatz tüchtig durch. Der verschlossene Cylinder bleibt so lange stehen, bis die alkoholisch-ätherische Lösung ganz klar geworden ist; hierauf giesst man die Lösung in ein Wägegläschen mit eingeschliffenem Stopfen. Nachdem man den Glascylinder mit etwa 5 ccm einer Mischung von 1 Raumtheil absolutem Alkohol und $1^1/_2$ Raumtheilen absolutem Aether nachgewaschen und die Waschflüssigkeit ebenfalls in das Wägegläschen gegossen hat, verdunstet man die alkoholisch-ätherische Flüssigkeit auf einem heissen, aber nicht kochenden Wasserbade, wobei wallendes Sieden der Lösung zu vermeiden ist. Nachdem der Rückstand im Wägegläschen dickflüssig geworden ist, bringt man das Gläschen in einen Trockenkasten, zwischen dessen Doppelwandungen Wasser lebhaft siedet, lässt nach einstündigem Trocknen im Exsikkator erkalten und wägt.

Berechnung. Wurden a Gramm Glycerin gewogen, so sind enthalten:

$$x = 1{,}111 \cdot a$$ Gramm Glycerin in 100 ccm Wein.

b) In Weinen mit 2 g oder mehr Zucker in 100 ccm.

50 ccm Wein werden in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt und mit 1 g Quarzsand und so lange mit kleinen Mengen Kalkmilch versetzt, bis die zuerst dunkler gewordene Mischung wieder eine hellere Farbe und einen laugenhaften Geruch angenommen hat. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umschütteln erwärmt. Nach dem Erkalten setzt man 100 ccm Alkohol von 96 Maassprocent zu, lässt den sich bildenden Niederschlag absitzen, filtrirt die alkoholische Lösung ab und wäscht den Niederschlag mit Alkohol von 96 Maassprocent aus. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand nach der unter Nr. 9a) gegebenen Vorschrift weiter behandelt.

Berechnung: Wurden a Gramm Glycerin gewogen, so sind enthalten:

$$x = 2{,}222 \cdot a$$ Gramm Glycerin in 100 ccm Wein.

Anmerkung. Wenn die Ergebnisse der Zuckerbestimmung nicht mitgetheilt sind, so ist stets anzugeben, ob der Glyceringehalt der Weine nach Nr. 9a) oder Nr. 9b) bestimmt worden ist.

10. Bestimmung des Zuckers.

Die Bestimmung des Zuckers geschieht gewichtsanalytisch mit Fehling'scher Lösung.

Herstellung der erforderlichen Lösungen.

1. Kupfersulfatlösung. 69,278 g krystallisirtes Kupfersulfat werden mit Wasser zu 1 Liter gelöst.

2. Alkalische Seignettesalzlösung. 346 g Seignettesalz (Kaliumnatriumtartrat) und 103,2 g Natriumhydrat werden mit Wasser zu 1 Liter gelöst und die Lösung durch Asbest filtrirt.

Die beiden Lösungen sind getrennt aufzubewahren.

Vorbereitung des Weines zur Zuckerbestimmung.

Zunächst wird der annähernde Zuckergehalt des zu untersuchenden Weines ermittelt, indem man von dem Extraktgehalte desselben die Zahl 2 abzieht. Weine, die hiernach höchstens 1 g Zucker in 100 ccm enthalten, können unverdünnt zur Zuckerbestimmung verwendet werden; Weine, die mehr als 1 g Zucker in 100 ccm enthalten, müssen dagegen so weit verdünnt werden, dass die verdünnte Flüssigkeit höchstens 1 g Zucker in 100 ccm enthält. Die für den annähernden Zuckergehalt gefundene Zahl (Extrakt weniger 2) giebt an, auf das wievielfache Maass man den Wein verdünnen muss, damit die Lösung nicht mehr als 1 % Zucker enthält. Zur Vereinfachung der Abmessung und Umrechnung rundet man die Zahl (Extrakt weniger 2) nach oben zu auf eine ganze Zahl ab. Die für die Verdünnung anzuwendende Menge Wein ist so auszuwählen, dass die Menge der verdünnten Lösung mindestens 100 ccm beträgt.

Ausführung der Bestimmung des Zuckers im Weine.

100 ccm Wein oder, bei einem Zuckergehalte von mehr als 1 %, 100 ccm eines in der vorher beschriebenen Weise verdünnten Weines werden in einem Messkölbchen abgemessen, in eine Porzellanschale gebracht, mit Alkalilauge neutralisirt und im Wasserbade auf etwa 25 ccm eingedampft. Behufs Entfernung von Gerbstoff und Farbstoff fügt man zu dem entgeisteten Weinrückstande, sofern es sich um Rothweine oder erhebliche Mengen Gerbstoff enthaltende Weissweine handelt, 5—10 g gereinigte Thierkohle, rührt das Gemisch unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem Glasstabe gut um und filtrirt die Flüssigkeit in das 100 ccm-Kölbchen zurück. Die Thierkohle wäscht man so lange mit heissem Wasser sorgfältig aus, bis das Filtrat nach dem Erkalten nahezu 100 ccm beträgt. Man versetzt dasselbe sodann mit 3 Tropfen einer gesättigten Lösung von Natriumkarbonat, schüttelt um und füllt die Mischung bei 15° C. auf 100 ccm auf. Entsteht durch den Zusatz von Natriumkarbonat eine Trübung, so lässt man die Mischung 2 Stunden stehen und filtrirt sie dann. Das Filtrat dient zur Bestimmung des Zuckers.

An Stelle der Thierkohle kann zur Entfernung von Gerbstoff und Farbstoff aus dem Weine auch Bleiessig benutzt werden. In diesem Falle verfährt man wie folgt: 160 ccm Wein werden in der vorher beschriebenen Weise neutralisirt und entgeistet und der entgeistete Weinrückstand bei 15° C. mit Wasser auf das ursprüngliche Maass wieder aufgefüllt. Hierzu setzt man 16 ccm Bleiessig, schüttelt um und filtrirt. Zu 88 ccm des Filtrates fügt man 8 ccm einer gesättigten Natriumkarbonatlösung oder einer bei 20° C. gesättigten Lösung von Natriumsulfat, schüttelt um und filtrirt aufs Neue. Das letzte Filtrat dient zur Bestimmung des Zuckers. Durch die Zusätze von Bleiessig und Natriumkarbonat oder Natriumsulfat ist das Volumen des Weines um $^1/_5$ vermehrt worden, was bei der Berechnung des Zuckergehaltes zu berücksichtigen ist.

a) Bestimmung des Invertzuckers.

In einer vollkommen glatten Porzellanschale werden 25 ccm Kupfersulfatlösung, 25 ccm Seignettesalzlösung und 25 ccm Wasser gemischt und auf einem Drahtnetz zum Sieden erhitzt. In die siedende Mischung lässt man aus einer Pipette 25 ccm des in der beschriebenen Weise vorbereiteten Weines fliessen und kocht nach dem Wiederbeginne des lebhaften Aufwallens noch genau 2 Minuten. Man filtrirt das ausgeschiedene Kupferoxydul unter Anwendung einer Saugepumpe sofort durch ein gewogenes Asbestfilterröhrchen und wäscht letzteres mit heissem Wasser und zuletzt mit Alkohol und Aether aus. Nachdem das Röhrchen mit dem Kupferoxydulniederschlag bei 100° C. getrocknet ist, erhitzt man letzteren stark bei Luftzutritt, verbindet das Röhrchen alsdann mit einem Wasserstoff-Entwickelungsapparate, leitet trockenen und reinen Wasserstoff hindurch und erhitzt das zuvor gebildete Kupferoxyd mit einer kleinen Flamme, bis dasselbe vollkommen zu metallischem Kupfer reducirt ist. Dann lässt man das Kupfer im Wasserstoffstrome erkalten und wägt. Die dem gewogenen Kupfer entsprechende Menge Invertzucker entnimmt man der Tafel III[1]). (Die Reinigung des Asbestfilterröhrchens geschieht durch Auflösen des Kupfers in heisser Salpetersäure, Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether, Trocknen und Erhitzen im Wasserstoffstrome.)

---

[1]) Die Tafel III ist hier nicht mit abgedruckt; sie ist zu finden bei E. Wein, Tabellen zur Zuckerbestimmung. Stuttgart 1888. Für die Kupfermengen von 10—89 mg wird die Tabelle für Traubenzucker (E. Wein, S. 2, Tabelle I), für grössere Kupfermengen die Tabelle für Invertzucker (E. Wein, S. 14, Tabelle IV) verwendet, da letztere erst mit 90 mg Kupfer beginnt.

b) Bestimmung des Rohrzuckers.

Man misst 50 ccm des in der vorher beschriebenen Weise erhaltenen entgeisteten, alkalisch gemachten, gegebenenfalls von Gerbstoff und Farbstoff befreiten und verdünnten Weines mittels einer Pipette in ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt, neutralisirt genau mit Salzsäure, fügt sodann 5 ccm einer 1%-igen Salzsäure hinzu und erhitzt die Mischung eine halbe Stunde im siedenden Wasserbade. Dann neutralisirt man die Flüssigkeit genau, dampft sie im Wasserbade etwas ein, macht sie mit einer Lösung von Natriumkarbonat schwach alkalisch und filtrirt sie durch ein kleines Filter in ein 50 ccm-Kölbchen, das man durch Nachwaschen bis zur Marke füllt. In 25 ccm der zuletzt erhaltenen Lösung wird, wie unter Nr. 10a) angegeben, der Invertzuckergehalt bestimmt.

Berechnung. Man rechnet die nach der Inversion mit Salzsäure erhaltene Kupfermenge auf Gramme Invertzucker in 100 ccm Wein um. Bezeichnet man mit

a die Gramme Invertzucker in 100 ccm Wein, welche vor der Inversion mit Salzsäure gefunden wurden,

b die Gramme Invertzucker in 100 ccm Wein, welche nach der Inversion mit Salzsäure gefunden wurden,

so sind enthalten:

$$x = 0{,}95\ (b - a)$$ Gramm Rohrzucker in 100 ccm Wein.

Anmerkung. Es ist stets anzugeben, ob die Entfernung des Gerbstoffes und des Farbstoffes durch Kohle oder durch Bleiessig stattgefunden hat.

Hierzu ist Folgendes zu bemerken:

1. Sehr zuckerreiche Süssweine kann man zur Verdünnung nicht abmessen, da sie an den Wandungen der Bürette theilweise hängen bleiben. Solche Weine wiegt man ab und berechnet das Volumen der abgewogenen Menge nach der Formel:

$$v = \frac{1{,}00228 \cdot p}{d},$$

worin v das Volumen, p das Gewicht und d das specifische Gewicht des Weines bedeutet.

2. Die Wirksamkeit der Thierkohle hängt wesentlich von ihrer Beschaffenheit ab. Zur Reinigung der käuflichen Thierkohle pulvert man sie fein, glüht sie stark und kocht sie wiederholt mit Salzsäure aus; dann wird sie mit Wasser bis zur Entfernung der Salzsäure ausgewaschen. Man bewahrt die gereinigte Thierkohle unter Wasser auf.

3. Die Verwendung von Bleiessig ist meist bequemer als die von Thierkohle. Zur Ausfällung des überschüssigen Bleies ist auch Natriumphosphat und Natriumoxalat empfohlen worden.

4. Eine Lampe zum Erhitzen des in dem Asbestfilterröhrchen gesammelten Kupferoxyduls ist von P. Kulisch[1]) beschrieben worden.

5. Statt das Kupferoxydul bezw. das daraus durch Oxydation gewonnene Kupferoxyd zu reduciren und das metallische Kupfer zu wägen, ist vorgeschlagen worden, das Kupferoxyd direkt zur Wägung zu bringen; dieser Vorschlag verdient Beachtung, da er eine wesentliche Vereinfachung bedeutet und vergleichende Untersuchungen eine gute Uebereinstimmung zwischen den aus dem metallischen Kupfer und dem Kupferoxyde abgeleiteten Zuckerwerthen ergeben haben.

6. Nach P. Kulisch[2]) reicht bei Weinen, die vor der Zuckerbestimmung nicht verdünnt werden, der Zusatz von 5 ccm 1%-iger Salzsäure nicht zur völligen Inversion des Rohrzuckers aus, da die Salzsäure sich mit den Alkalisalzen der organischen Säuren des Weines umsetzt und die freien organischen Säuren viel schwächer invertirend wirken als die Salzsäure. Nur für Weine, die mindestens auf das fünffache Volumen verdünnt werden, reicht die vorgeschriebene Menge Salzsäure. Für nicht verdünnte Weine empfiehlt Kulisch die Verwendung von 0,5 bis 1 ccm Salzsäure von 25%. Bei Verwendung solcher Salzsäuremengen wird oft etwas zu viel Zucker gefunden; einer Zunahme des Zuckers durch die Inversion um weniger als 0,025% ist keine Bedeutung beizulegen. Besser invertirt man mit Oxalsäure, und zwar verwendet man bei allen auf mehr als das Doppelte verdünnten Weinen 1 g, bei den übrigen 2 g krystallisirte Oxalsäure auf 50 ccm. W. Möslinger[3]) schlug vor, 75 ccm Süsswein mit 1,5 g Oxalsäure 20 Minuten bei 70° C. zu erwärmen. Von W. Fresenius[4]) und M. Barth[5]) wurde das zollamtliche Verfahren zur Inversion des Rohrzuckers empfohlen. Die Inversion des Rohrzuckers kann auch durch Invertin, das invertirende Enzym der Hefe erfolgen.

Ausser dem im Vorstehenden beschriebenen gewichtsanalytischen Verfahren wird der reducirende Zucker häufig auch nach den maassanalytischen Verfahren von Soxhlet mit Fehling'scher Lösung oder von Sachsse mit alkalischer Kalium-Quecksilberjodidlösung[6]) bestimmt. Auch von J. Kjeldahl[7]) ist ein Verfahren zur Bestimmung reducirender Zuckerarten angegeben worden, auf das hier nur hingewiesen werden kann.

11. Polarisation.

Zur Prüfung des Weines auf sein Verhalten gegen das polarisirte Licht sind nur grosse, genaue Apparate zu verwenden, an denen noch Zehntelgrade abgelesen werden können. Die Ergebnisse der Prüfung sind in Winkelgraden, bezogen auf eine 200 mm lange Schicht des ursprünglichen Weines, anzugeben. Die Polarisation ist bei 15° C. auszuführen.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chemie 1897, 299.

[2]) Zeitschr. angew. Chemie 1897, 45 u. 205.

[3]) Chem.-Ztg. 1897, **21**, 637.

[4]) Fresenius-Borgmann, Anleitung zur chem. Analyse des Weines. Wiesbaden 1898, S. 66.

[5]) Chem.-Ztg. 1897, **21**, 637.

[6]) Zeitschr. analyt. Chemie 1877, **16**, 121; 1881, **20**, 447.

[7]) Ebendort 1896, **35**, 444 und 646.

Ausführung der polarimetrischen Prüfung des Weines.

a) Bei Weissweinen. 60 ccm Wein werden mit Alkali neutralisirt, im Wasserbade auf $^1/_3$ eingedampft, auf das ursprüngliche Maass wieder aufgefüllt und mit 3 ccm Bleiessig versetzt; der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt. Zu 31,5 ccm des Filtrates setzt man 1,5 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumkarbonat oder einer bei 20° C. gesättigten Lösung von Natriumsulfat, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab und polarisirt das Filtrat. Der von dem Weine eingenommene Raum ist durch die Zusätze um $^1/_{10}$ vermehrt worden, worauf Rücksicht zu nehmen ist.

b) Bei Rothweinen. 60 ccm Rothwein werden mit Alkali neutralisirt, im Wasserbade auf $^1/_3$ eingedampft, filtrirt, auf das ursprüngliche Maass wieder aufgefüllt und mit 6 ccm Bleiessig versetzt. Man filtrirt den Niederschlag ab, setzt zu 33 ccm des Filtrates 3 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumkarbonat oder einer bei 20° C. gesättigten Lösung von Natriumsulfat, filtrirt den Niederschlag ab und polarisirt das Filtrat. Der von dem Rothweine eingenommene Raum ist durch die Zusätze um $^1/_5$ vermehrt worden.

Gelingt die Entfärbung eines Weines durch Behandlung mit Bleiessig nicht vollständig, so ist sie mittels Thierkohle auszuführen. Man misst 50 ccm Wein in einem Messkölbchen ab, führt ihn in eine Porzellanschale über, neutralisirt ihn genau mit einer Alkalilösung und verdampft den neutralisirten Wein auf etwa 25 ccm. Zu dem entgeisteten Weinrückstande setzt man 5—10 g gereinigte Thierkohle, rührt unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem Glasstabe gut um und filtrirt die Flüssigkeit ab. Die Thierkohle wäscht man so lange mit heissem Wasser sorgfältig aus, bis je nach der Menge des in dem Weine enthaltenen Zuckers das Filtrat 75—100 ccm beträgt. Man dampft das Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zu 30—40 ccm ein, filtrirt den Rückstand in das 50 ccm-Kölbchen zurück, wäscht die Porzellanschale und das Filter mit Wasser aus und füllt das Filtrat bis zur Marke auf. Das Filtrat wird polarisirt; eine Verdünnung des Weines findet bei dieser Vorbereitung nicht statt.

12. Nachweis des unreinen Stärkezuckers durch Polarisation.

a) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach Nr. 10 höchstens 0,1 g reducirenden Zucker in 100 ccm Wein gefunden, und dreht der Wein bei der gemäss Nr. 11 ausgeführten Polarisation nach links oder gar nicht oder höchstens 0,3° nach rechts, so ist dem Weine unreiner Stärkezucker nicht zugesetzt worden.

b) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach Nr. 10 höchstens 0,1 g reducirenden Zucker gefunden, und dreht der Wein mehr als 0,3° bis höchstens 0,6° nach rechts, so ist die Möglichkeit des Vorhandenseins von Dextrin in dem Weine zu berücksichtigen und auf dieses nach Nr. 19 zu prüfen. Ferner ist nach dem folgenden, unter Nr. 12d) beschriebenen Verfahren die Prüfung auf die unvergohrenen Bestandtheile des unreinen Stärkezuckers vorzunehmen.

c) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach Nr. 10 höchstens 0,1 g Gesammtzucker in 100 ccm Wein gefunden, und dreht der Wein bei der Polarisation mehr als 0,6° nach rechts, so ist zunächst nach Nr. 19 auf Dextrin zu prüfen. Ist dieser Stoff in dem Weine vorhanden, so verfährt man zum Nachweise der unvergohrenen Bestandtheile des unreinen Stärkezuckers nach dem folgenden, unter Nr. 12d) beschriebenen Verfahren. Ist Dextrin nicht vorhanden, so enthält der Wein die unvergohrenen Bestandtheile des unreinen Stärkezuckers.

d) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach Nr. 10 mehr als 0,1 g Gesammtzucker in 100 ccm Wein gefunden, so weist man den Zusatz unreinen Stärkezuckers auf folgende Weise nach.

α) 210 ccm Wein werden im Wasserbade auf $^1/_3$ eingedampft, bis zum ursprünglichen Maass mit Wasser aufgefüllt, in einem Kolben mit etwa 5 g gährkräftiger Bierhefe, die optisch aktive Bestandtheile nicht enthält, versetzt und so lange bei 20—25° C. stehen gelassen, bis die Gährung beendet ist.

β) Die vergohrene Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen einer 20%-igen Kaliumacetatlösung versetzt und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter Zusatz von Quarzsand zu einem dünnen Syrup verdampft. Zu dem Rückstande setzt man unter beständigem Umrühren allmählich 200 ccm Alkohol von 90 Maassprocent. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird der alkoholische Auszug in einen Kolben filtrirt, Rückstand und Filter mit wenig Alkohol von 90 Maassprocent gewaschen und der Alkohol grösstentheils abdestillirt. Der Rest des Alkohols wird verdampft und der Rückstand durch Wasserzusatz auf etwa 10 ccm gebracht. Hierzu setzt man 2—3 g gereinigte, in Wasser aufgeschlemmte Thierkohle, rührt mit einem Glasstabe wiederholt tüchtig um, filtrirt die entfärbte Flüssigkeit in einen kleinen eingetheilten Cylinder und wäscht die Thierkohle mit heissem Wasser aus, bis das auf 15° C. abgekühlte Filtrat 30 ccm beträgt. Zeigt dasselbe bei der Polarisation eine Rechtsdrehung von mehr als 0,5°, so enthält der Wein die unvergohrenen Bestandtheile des unreinen Stärkezuckers. Beträgt die Drehung gerade + 0,5° oder nur wenig über oder unter dieser Zahl, so wird die Thierkohle aufs Neue mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das auf 15° C. abgekühlte Filtrat 30 ccm beträgt. Die bei der

Polarisation dieses Filtrates gefundene Rechtsdrehung wird der zuerst gefundenen hinzugezählt. Wenn das Ergebniss der zweiten Polarisation mehr als den fünften Theil der ersten beträgt, muss die Kohle noch ein drittes Mal mit 30 ccm heissem Wasser ausgewaschen und das Filtrat polarisirt werden.

Anmerkung. Die Rechtsdrehung kann auch durch gewisse Bestandtheile mancher Honigsorten verursacht sein.

Bei gewöhnlichen Weinen kann die Polarisation bei Zimmertemperatur vorgenommen werden; in anderen Fällen bedient man sich einer Beobachtungsröhre mit Kühlmantel. Ueber die wichtigsten Polarisationsapparate vergl. H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Stoffe und die praktische Anwendung desselben. 2. Auflage. Braunschweig 1897 bei Friedr. Vieweg & Sohn; Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurtheilung des Weines. Berlin bei Julius Springer, 1896, S. 105—114.

L. Grünhut[1]) hat gezeigt, dass nicht immer, sobald ein Wein mehr als 0,1 g reducirenden Zucker in 100 ccm enthält, zum Nachweise des unreinen Stärkezuckers eine Vergährung erforderlich ist. Berechnet man nach der Formel:

$$[\alpha]_D = \frac{100\,\alpha}{2\,(c - 0{,}1)},$$

worin α den Drehungswinkel im 200 mm-Rohre und c die Gramme Zucker in 100 ccm Wein bedeutet, die specifische Drehung $[\alpha]_D$ des gesammten reducirenden Zuckers im Weine, so ist die Gegenwart von unreinem Stärkezucker (sowie von Rohrzucker) ausgeschlossen, sobald $[\alpha]_D$ negativ und grösser als -45^0 ist; nur wenn der Werth von $[\alpha]_D$ positiv ist oder zwischen 0 und -45^0 liegt, muss man zur Vergährung des Zuckers schreiten. Letztere führt man jetzt, wo im Handel rein gezüchtete Weinhefe zu haben ist, am besten mit dieser aus; hiervon genügen erheblich weniger als 5 g. Presshefe darf nicht verwendet werden, da diese die schwer vergährbaren Antheile des unreinen Stärkezuckers zum Theil vergährt.

13. Nachweis fremder Farbstoffe in Rothweinen.

Rothweine sind stets auf Theerfarbstoffe und auf ihr Verhalten gegen Bleiessig zu prüfen. Ferner ist in dem Weine ein mit Alaun und Natriumacetat gebeizter Wollfaden zu kochen und das Verhalten des auf der Wollfaser niedergeschlagenen Farbstoffes gegen Reagentien zu prüfen. Die bei dem Nachweise fremder Farbstoffe im Einzelnen befolgten Verfahren sind stets anzugeben.

Zum Nachweise fremder Farbstoffe in Rothweinen kann man sich folgender Verfahren bedienen:

---

[1]) Zeitschr. analyt. Chemie 1897, **36**, 168.

a) Nachweis von Theerfarbstoffen in Rothweinen[1]).

α) Wollprobe nach N. Arata[2]).

50—100 ccm Rothwein lässt man mit 5—10 ccm einer 10%-igen Kaliumsulfatlösung und 3—4 Fäden weisser, mit Alaun und Natriumacetat gebeizter Wolle in einer Porzellanschale oder einem Becherglase 10 Minuten lang kochen; man nimmt dann die Wolle heraus und wäscht sie mit Wasser. Enthält der Wein einen Theerfarbstoff, so ist die Wolle mehr oder weniger roth gefärbt. Auch unverfälschte Rothweine färben die Wolle schwach roth. Nun behandelt man die ausgewaschene Wolle mit Ammoniak. War der Wein mit einer Theerfarbe gefärbt, so bleibt die Wolle entweder roth, oder sie nimmt eine gelbliche Farbe an, die nach dem Auswaschen des Ammoniaks mit Wasser wieder in Roth übergeht; bei Abwesenheit von Theerfarbstoffen geht die schwachrothe Farbe der Wolle bei der Behandlung mit Ammoniak in ein schmutziges, grünliches Weiss über.

β Orientirungsprobe mit Bleiessig.

Man versetzt 20 ccm Rothwein mit 10 ccm Bleiessig, erwärmt die Mischung schwach, schüttelt sie gut um und filtrirt die Flüssigkeit ab. Ist das Filtrat roth gefärbt, so liegt der Verdacht vor, dass der Rothwein mit Theerfarben gefärbt ist; es ist indessen zu beachten, dass auch sehr tief gefärbte südländische Rothweine ein gefärbtes Filtrat geben können. Das roth gefärbte Filtrat kann der Behandlung mit Amylalkohol nach *δ*) unterworfen werden.

γ) Ausschütteln des Weines mit Aether nach dem Uebersättigen mit Ammoniak.

100 ccm Wein werden nach Zusatz von 5 ccm Ammoniak mit 30 ccm Aether geschüttelt. Von der ätherischen Schicht hebt man mit einer Pipette 20 ccm klar ab und verdunstet den Aether in einem Porzellanschälchen über einem 5 cm langen Faden weisser Wolle. Wird die Wollprobe nach dem Abdunsten des ätherischen Auszuges roth gefärbt, so sind Theerfarbstoffe in dem Weine enthalten.

δ) Ausschütteln des mit Ammoniak übersättigten Weines mit Amylalkohol.

Man schüttelt 100 ccm des mit Ammoniak übersättigten Weines mit 30 ccm Amylalkohol aus. Ist der amylalkoholische Auszug roth gefärbt, so sind Theerfarbstoffe vorhanden.

ε) Die Schüttelprobe mit gelbem Quecksilberoxyd nach Cazeneuve[3]).

10 ccm Wein werden in der Kälte mit 0,2 g gelbem Quecksilberoxyd eine Minute lang geschüttelt; nachdem das Quecksilberoxyd sich abgesetzt hat, wird die Flüssigkeit durch ein drei- oder vierfaches angefeuchtetes Filter filtrirt.

---

[1]) Im Wesentlichen nach A. Hasterlik, Mittheil. a. d. pharm. Institute u. Labor. f. angew. Chemie der Universität Erlangen 1889, Heft 2, 51. Vergl. auch Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurtheilung des Weines. Berlin 1896, S. 155—162.

[2]) Zeitschr. analyt. Chemie 1889, 28, 639.

[3]) Compt. rend. 1886, 102, 52.

Weitere 10 ccm Wein werden mit 0,2 g gelbem Quecksilberoxyd einmal aufgekocht und dann eine Minute lang geschüttelt; nach dem vollständigen Absetzen des Quecksilberoxydes wird die Flüssigkeit durch ein drei- oder vierfaches Filter filtrirt. Ist das Filtrat trübe und grau, so hat man nicht lange genug geschüttelt oder aufgekocht oder das Quecksilberoxyd nicht genügend sich absetzen lassen: in diesem Falle wiederholt man den Versuch. Ein klares, aber gefärbtes Filtrat zeigt die Gegenwart von Theerfarben an. Ist das Filtrat ungefärbt, so können doch noch Theerfarbstoffe in dem Weine vorhanden sein: denn einige Theerfarbstoffe werden, ebenso wie der Rothweinfarbstoff und die übrigen Pflanzenfarbstoffe, durch Quecksilberoxyd zurückgehalten.

b) Nachweis von fremden Pflanzenfarbstoffen in Rothweinen.

Von Pflanzenfarbstoffen lässt sich nur der Kermesbeerfarbstoff (von Phytolacca decandra) mit einiger Sicherheit nachweisen, die Verfahren zum Nachweise anderer Pflanzenfarbstoffe (Heidelbeer-, Hollunderbeerfarbstoff u. s. w.) sind sehr unsicher.

Zur Prüfung der Weine auf den Farbstoff der Kermesbeeren dienen folgende beide Verfahren:

1. Nachweis des Kermesbeerfarbstoffes mit Bleiessig. 20 ccm Wein werden mit 5 ccm Bleiessig versetzt; bei Gegenwart des Kermesbeerfarbstoffes entsteht ein charakteristischer rothvioletter Niederschlag.

2. Nachweis des Kermesbeerfarbstoffes mit Alaun und Natriumkarbonat nach J. Macagno[1]) und R. Heise[2]). 20 ccm Wein werden mit 10 ccm einer 10%-igen Kali-Alaunlösung und dann mit soviel 10%-iger Sodalösung versetzt, dass die Mischung neutral oder höchstens ganz schwach alkalisch, keinesfalls aber sauer reagiert; man gebraucht hierzu ungefähr 10 ccm Sodalösung. Man schüttelt die Mischung um und filtrirt. Bei Gegenwart des Kermesbeerfarbstoffes ist das Filtrat roth gefärbt. Nur der Farbstoff der rothen Rübe verhält sich gegen Alaun und Sodalösung ebenso wie der Kermesbeerfarbstoff.

Mit dem roth gefärbten Filtrate führt man noch folgende Identitätsreaktionen auf Kermesbeerfarbstoff aus:

1. Auf Zusatz von Alkalien wird die rothe Flüssigkeit rein gelb (die anderen vorher genannten Farbstoffe werden grün).

2. Auf Zusatz einer koncentrirten Lösung von Natriumbisulfit zu der mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit bleibt die rothe Farbe bestehen (die anderen Farbstoffe werden sofort entfärbt).

3. Beim Ausschütteln des Filtrates mit Amylalkohol geht keine Spur des Farbstoffes in den Amylalkohol.

---

[1]) Atti della R. Stazione Chimico-Agraria Sperimentale di Palermo; Rapporto dei lavori dal 1881 al Marzo 1884. Palermo 1886, 55.

[2]) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1895, 11, 513.

14. Bestimmung der Gesammtweinsteinsäure, der freien Weinsteinsäure, des Weinsteines und der an alkalische Erden gebundenen Weinsteinsäure.

a) Bestimmung der Gesammtweinsteinsäure.

Man setzt zu 100 ccm Wein in einem Becherglase 2 ccm Eisessig, 3 Tropfen einer 20%-igen Kaliumacetatlösung und 15 g gepulvertes reines Chlorkalium. Letzteres bringt man durch Umrühren nach Möglichkeit in Lösung und fügt dann 15 ccm Alkohol von 95 Maassprocent hinzu. Nachdem man durch starkes, etwa 1 Minute anhaltendes Reiben des Glasstabes an der Wand des Becherglases die Abscheidung des Weinsteines eingeleitet hat, lässt man die Mischung wenigstens 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und filtrirt dann den krystallinischen Niederschlag ab. Hierzu bedient man sich eines Gooch'schen Platin- oder Porzellantiegels mit einer dünnen Asbestschicht, welche mit einem Platindrahtnetze von mindestens $^1/_2$ mm weiten Maschen bedeckt ist, oder einer mit Papierfilterstoff bedeckten Witt'schen Porzellansiebplatte; in beiden Fällen wird die Flüssigkeit mit Hülfe der Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Zum Auswaschen des krystallinischen Niederschlages dient ein Gemisch von 15 g Chlorkalium, 20 ccm Alkohol von 95 Maassprocent und 100 ccm destillirtem Wasser. Das Becherglas wird etwa dreimal mit wenigen Kubikcentimetern dieser Lösung abgespült, wobei man jedesmal gut abtröpfeln lässt. Sodann werden Filter und Niederschlag durch etwa dreimaliges Abspülen und Aufgiessen von wenigen Kubikcentimetern der Waschflüssigkeit ausgewaschen; von letzterer dürfen im Ganzen nicht mehr als 20 ccm gebraucht werden. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag wird darauf mit siedendem, alkalifreiem, destillirtem Wasser in das Becherglas zurückgespült und die erhaltene, bis zum Kochen erhitzte Lösung in der Siedhitze mit $^1/_4$-Normal-Alkalilauge unter Verwendung von empfindlichem blauviolettem Lackmnspapier titrirt.

Berechnung. Wurden bei der Titration a ccm $^1/_4$-Normal-Alkalilauge verbraucht, so sind enthalten:

$x = 0{,}0375\ (a + 0{,}6)$ Gramm Gesammtweinsteinsäure in 100 ccm Wein.

b) Bestimmung der freien Weinsteinsäure.

50 ccm eines gewöhnlichen ausgegohrenen Weines, bezw. 25 ccm eines erhebliche Mengen Zucker enthaltenden Weines werden in der unter Nr. 4 (S. 476) vorgeschriebenen Weise in einer Platinschale verascht. Die Asche wird vorsichtig mit 20 ccm $^1/_4$-Normalsalzsäure versetzt und nach Zusatz von 20 ccm destillirtem Wasser über einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die heisse Flüssig-

keit wird mit $^1/_4$-Normal-Alkalilauge unter Verwendung von empfindlichem blauviolettem Lackmuspapier titrirt.

Berechnung. Wurden a Kubikcentimeter Wein angewandt und bei der Titration b Kubikcentimeter $^1/_4$-Normal-Alkalilauge verbraucht, enthält ferner der Wein c Gramm Gesammtweinsteinsäure in 100 ccm (nach Nr. 14a bestimmt), so sind enthalten:

$$x = c - \frac{3{,}75\ (20 - b)}{a}$$ Gramm freie Weinsteinsäure in 100 ccm Wein.

Ist $a = 50$, so wird $x = c + 0{,}075\ b - 1{,}5$; ist $a = 25$, so wird $x = c + 0{,}15\ b - 3$.

c) Bestimmung des Weinsteines.

50 ccm eines gewöhnlichen, ausgegohrenen Weines, bezw. 25 ccm eines erhebliche Mengen Zucker enthaltenden Weines werden in der unter Nr. 4 (S. 476) vorgeschriebenen Weise in einer Platinschale verascht. Die Asche wird mit heissem, destillirtem Wasser ausgelaugt, die Lösung durch ein kleines Filter filtrirt und die Schale sowie das Filter mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Der wässerige Aschenauszug wird vorsichtig mit 20 ccm $^1/_4$-Normal-Salzsäure versetzt und über einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die heisse Lösung wird mit $^1/_4$-Normal-Alkalilauge unter Verwendung von empfindlichem blauviolettem Lackmuspapier titrirt.

Berechnung. Wurden d ccm Wein angewandt und bei der Titration e ccm $^1/_4$-Normal-Alkalilauge verbraucht, enthält ferner der Wein c Gramm Gesammtweinsteinsäure in 100 ccm (nach Nr. 14a bestimmt), so berechnet man zunächst den Werth von n aus nachstehender Formel:

$$n = 26{,}67\ c - \frac{100\ (20 - e)}{d}.$$

α) Ist n gleich Null oder negativ, so ist sämmtliche Weinsteinsäure in der Form von Weinstein in dem Weine vorhanden; dann sind enthalten:

$x = 1{,}2533 \cdot c$ Gramm Weinstein in 100 ccm Wein.

β) Ist n positiv, so sind enthalten:

$$x = \frac{4{,}7\ (20 - e)}{d}$$ Gramm Weinstein in 100 ccm Wein.

d) Bestimmung der an alkalische Erden gebundenen Weinsteinsäure.

Die Menge der an alkalische Erden gebundenen Weinsteinsäure wird aus den bei der Bestimmung des Weinsteines (unter Nr. 14c) ge-

fundenen Zahlen berechnet. Haben c, d und e dieselbe Bedeutung wie dort und ist

α) n gleich Null oder negativ gefunden worden, so ist an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure in dem Weine nicht enthalten.

β) Ist n positiv gefunden worden, so sind enthalten:

$x = \frac{3{,}75\,(e - b)}{d}$ Gramm an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure in 100 ccm Wein.

Bezüglich der den vorstehenden Formeln zu Grunde liegenden Ueberlegungen muss auf die Specialwerke über Weinanalyse[1]) verwiesen werden, da ihre Ableitung im Einzelnen hier einen zu grossen Raum in Anspruch nehmen würde.

Es sei nur Folgendes bemerkt: a) Zur Bestimmung der Gesammtweinsteinsäure wird etwa vorhandene freie Weinsteinsäure durch Zusatz von Kaliumacetat in Weinstein übergeführt, dieser zum Auskrystallisiren gebracht, filtrirt und titrirt; der Faktor 0,6 in der Formel unter a) dient als Korrektion für die Löslichkeit des Weinsteines in der Waschflüssigkeit. b) Die freie Weinsteinsäure ist der Theil der Gesammtweinsteinsäure, der durch die Gesammtalkalität der Asche nicht zu sauren Salzen (Bitartraten) gebunden ist. c) Als Weinstein wird die Weinsteinsäuremenge berechnet, die der wasserlöslichen Alkalität entspricht, soweit die vorhandene Gesammtweinsteinsäure dazu ausreicht. d) Als an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure wird die Menge Weinsteinsäure in Rechnung gesetzt, die nach Abzug der freien Weinsteinsäure und des Weinsteines von der Gesammtweinsteinsäure übrig bleibt; sie entspricht der in Wasser unlöslichen Alkalität der Asche, sofern die Gesammtweinsteinsäure dazu ausreicht.

Das Verfahren rührt von A. Halenke und W. Möslinger[2]) her; die zahlreichen übrigen Verfahren zur Bestimmung der freien Weinsteinsäure und des Weinsteines sind ungenau.

Von P. Kulisch, P. Kohlmann und M. Höppner[3]) sind verschiedene Bedenken gegen die officielle Vorschrift erhoben werden. Vielfach reicht bei der Bestimmung der Gesammtweinsteinsäure der Zusatz von 3 Tropfen einer 20 %-igen Kaliumacetatlösung zur Ueberführung der freien Weinsteinsäure in Weinstein nicht aus, man muss erheblich mehr Kaliumacetat zusetzen. Zum vollständigen Auslaugen der Asche bei der Bestimmung der wasserlöslichen Alkalität bedarf man sehr grosser Mengen heissen Wassers (mehr als 500 ccm bei der Asche von 50 ccm Wein). Dadurch wird die Bestimmung unsicher. Schliesslich weisen sie

---

[1]) Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurtheilung des Weines. Berlin bei Julius Springer, 1896, S. 120—132; W. Fresenius, Borgmann's Anleitung zur chemischen Analyse des Weines. Wiesbaden bei C. W. Kreidel, 1898, S. 39—45.

[2]) Zeitschr. analyt. Chemie, 1895, 34, 279.

[3]) Zeitschr. angew. Chemie 1898, 1143; 1899. 6.

darauf hin, dass in der Formel zur Berechnung der an alkalische Erden gebundenen Weinsteinsäure ein Fehler sich findet; es muss unter d β) heissen:

β) Ist n positiv gefunden worden und freie Weinsteinsäure vorhanden, so sind

$$x = \frac{3{,}75\ (e - b)}{d}$$

Gramm an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure in 100 ccm Wein.

γ) Ist n positiv gefunden worden und freie Weinsteinsäure nicht vorhanden, so sind

$$x = c - \frac{3{,}75\ (20 - e)}{d}$$

Gramm an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure in 100 ccm Wein.

15. Bestimmung der Schwefelsäure in Weissweinen.

Das unter Nr. 5 (S. 476) für Rothweine angegebene Verfahren zur Bestimmung der Schwefelsäure gilt auch für Weissweine.

16. Bestimmung der schwefligen Säure.

Zur Bestimmung der schwefligen Säure bedient man sich folgender Vorrichtung. Ein Destillirkolben von 400 ccm Inhalt wird mit einem zweimal durchbohrten Stopfen verschlossen, durch welchen zwei Glasröhren in das Innere des Kolbens führen. Die erste Röhre reicht bis auf den Boden des Kolbens, die zweite nur bis in den Hals. Die letztere Röhre führt zu einem Liebig'schen Kühler; an diesen schliesst sich luftdicht mittels durchbohrten Stopfens eine kugelig aufgeblasene U-Röhre (sog. Peligot'sche Röhre).

Man leitet durch das bis auf den Boden des Kolbens führende Rohr Kohlensäure, bis alle Luft aus dem Apparate verdrängt ist, bringt dann in die Peligot'sche Röhre 50 ccm Jodlösung (erhalten durch Auflösen von 5 g reinem Jod und 7,5 g Jodkalium in Wasser zu 1 Liter), lüftet den Stopfen des Destillirkolbens und lässt 100 ccm Wein aus einer Pipette in den Kolben fliessen, ohne das Einströmen der Kohlensäure zu unterbrechen. Nachdem noch 5 g syrupdicke Phosphorsäure zugegeben sind, erhitzt man den Wein vorsichtig und destillirt ihn, unter stetigem Durchleiten von Kohlensäure, zur Hälfte ab.

Man bringt nunmehr die Jodlösung, die noch braun gefärbt sein muss, in ein Becherglas, spült die Peligot'sche Röhre gut mit Wasser aus, setzt etwas Salzsäure zu, erhitzt das Ganze kurze Zeit und fällt die durch Oxydation der schwefligen Säure entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Der Niederschlag von Baryumsulfat wird genau in der unter Nr. 5 vorgeschriebenen Weise weiter behandelt.

Berechnung. Wurden a Gramm Baryumsulfat gewogen, so sind:

$x = 0{,}2748 \cdot a$ Gramm schweflige Säure (SO_2) in 100 ccm Wein.

Anmerkung 1. Der Gesammtgehalt der Weine an schwefliger Säure kann auch nach dem folgenden Verfahren bestimmt werden. Man bringt in ein Kölbchen von ungefähr 200 ccm Inhalt 25 ccm Kalilauge, die etwa 56 g Kaliumhydrat im Liter enthält, und lässt 50 ccm Wein so zu der Lauge fliessen, dass die Pipettenspitze während des Auslaufens in die Kalilauge taucht. Nach mehrmaligem vorsichtigem Umschwenken lässt man die Mischung 15 Minuten stehen. Hierauf fügt man zu der alkalischen Flüssigkeit 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (erhalten durch Mischen von 1 Theil Schwefelsäure mit 3 Theilen Wasser) und einige ccm Stärkelösung und titrirt die Flüssigkeit mit $^1/_{50}$-Normal-Jodlösung; man lässt die Jodlösung hierbei rasch, aber vorsichtig so lange zutropfen, bis die blaue Farbe der Jodstärke nach 4 bis 5 maligem Umschwenken noch kurze Zeit anhält.

Berechnung der gesammten schwefligen Säure. Wurden auf 50 ccm Wein a ccm $^1/_{50}$-Normal-Jodlösung verbraucht, so sind enthalten:

$$x = 0{,}00128 \,.\, a$$ Gramm gesammte schweflige Säure (SO_2) in 100 ccm Wein.

Zufolge neuerer Erfahrungen ist ein Theil der schwefligen Säure im Weine an organische Bestandtheile gebunden, ein anderer in freiem Zustande oder als Alkalibisulfit im Weine vorhanden. Die Bestimmung der freien schwefligen Säure geschieht nach folgendem Verfahren. Man leitet durch ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt 10 Minuten lang Kohlensäure, entnimmt dann aus der frisch entkorkten Flasche mit einer Pipette 50 ccm Wein und lässt diese in das mit Kohlensäure gefüllte Kölbchen fliessen. Nach Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure wird die Flüssigkeit in der vorher beschriebenen Weise mit $^1/_{50}$-Normal-Jodlösung titrirt.

Berechnung der freien schwefligen Säure. Wurden auf 50 ccm Wein a ccm $^1/_{50}$-Normal-Jodlösung verbraucht, so sind enthalten:

$$x = 0{,}00128 \,.\, a$$ Gramm freie schweflige Säure (SO_2) in 100 ccm Wein.

Der Unterschied der gesammten schwefligen Säure und der freien schwefligen Säure ergiebt den Gehalt des Weines an schwefliger Säure, die an organische Weinbestandtheile gebunden ist.

Anmerkung 2. Wurde der Gesammtgehalt an schwefliger Säure nach dem in der Anmerkung 1 beschriebenen Verfahren bestimmt, so ist dies anzugeben. Es ist wünschenswerth, dass in jedem Falle die freie bezw. die an organische Bestandtheile gebundene schweflige Säure bestimmt wird.

Die schweflige Säure kommt durch das Schwefeln der Fässer (und des Weines selbst) in den Wein. Sie bleibt beim Lagern nur zu einem sehr geringen Theile unverändert; ein Theil wird zu Schwefelsäure oxydirt, die grösste Menge aber geht eine Verbindung mit anderen Weinbestandtheilen ein, die durch Jod nicht mehr direkt oxydirt wird[1]). Man nimmt an, die schweflige Säure verbinde sich mit dem Aldehyd des Weines zu aldehydschwefliger Säure, sicher bewiesen ist dies aber noch nicht. Hierauf beruhen die in der Anmerkung 1 beschriebenen Verfahren zur Bestimmung der freien und der gebundenen schwefligen Säure.

17. Bestimmung des Saccharins.

Man verdampft 100 ccm Wein unter Zusatz von ausgewaschenem grobem Sande in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade, versetzt den Rückstand mit 1 — 2 ccm einer 30 %-igen Phosphorsäurelösung und zieht ihn unter beständigem Auflockern mit einer Mischung von gleichen Raumtheilen Aether und Petroleumäther bei mässiger Wärme aus. Man filtrirt die Auszüge durch gereinigten Asbest in einen Kolben und fährt mit dem Ausziehen fort, bis man 200 — 250 ccm Filtrat erhalten hat. Hierauf destillirt man den grössten Theil der Aether-Petroleumäthermischung im Wasserbade ab, führt die rückständige Lösung aus dem Kolben in eine Porcellanschale über, spült den Kolben mit Aether gut nach, verjagt dann Aether und Petroleumäther völlig und nimmt den Rückstand mit einer verdünnten Lösung von Natriumkarbonat auf. Man filtrirt die Lösung in eine Platinschale, verdampft sie zur Trockne, mischt den Trockenrückstand mit der 4 bis 5 fachen Menge festem Natriumkarbonat und trägt dieses Gemisch allmählich in schmelzenden Kalisalpeter ein. Man löst die weisse Schmelze in Wasser, säuert sie vorsichtig (mit aufgelegtem Uhrglase) in einem Becherglase mit Salzsäure an und fällt die aus dem Saccharin entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum in der unter Nr. 5 vorgeschriebenen Weise.

Berechnung. Wurden bei der Verarbeitung von 100 ccm Wein a Gramm Baryumsulfat gewonnen, so sind enthalten:

$$x = 0{,}7857 \cdot a \text{ Gramm Saccharin in 100 ccm Wein.}$$

---

[1]) M. Ripper, Weinbau u. Weinhandel 1890, **8**, 168; Journ. prakt. Chem. [2]. 1892, **46**, 427; Forschungsber. über Lebensm. 1895, **2**, 12 u. 35; C. Schmitt, Die Weine des Herzoglich Nassauischen Kabinetskellers. Wiesbaden 1892, S. 57; W. Seifert, Zeitschr. Nahrungsm.-Unters., Hyg. u. Waarenkunde 1893, **7**, 125; M. Barth, Forschungsber. Lebensmittel 1894, **1**, 162; Chuard und Jaccard Chem.-Ztg. 1894, **18**, 702; F. Schaffer und A. Bertschinger, Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1894, **32**, 397 und 409; E. Rieter, ebendort 1894, **32**, 477; 1898, **36**, 41; B. Haas, Zeitschr. Nahr.-Unters. u. Hyg. 1895, **9**, 37 R. Kayser, Zeitschr. öffentl. Chemie 1897, **3**, 513.

Der süss schmeckende Bestandtheil der Handelssaccharinsorten ist das Benzoësäuresulfimid oder die Anhydroorthosulfaminbenzoësäure:

$$C_6H_4 <\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}> NH.$$

Bevor man zur quantitativen Bestimmung des Saccharins schreitet, überzeugt man sich zunächst von der Anwesenheit desselben in dem zu untersuchenden Weine. Zu dem Zwecke zieht man den Verdampfungsrückstand des Weines in der vorher angegebenen Weise mit der Aether-Petroleumäthermischung aus, verdampft das Aethergemisch und prüft den Rückstand auf Saccharin. Hierzu giebt es mehrere Verfahren:

1. Durch den Geschmack. Das Saccharin giebt sich durch seinen intensiv süssen Geschmack selbst in kleinen Mengen scharf zu erkennen. Der süsse Geschmack ist aber kein sicherer Beweis für die Anwesenheit von Saccharin, da auch etwa vorhandenes Dulcin in gleicher Weise dem Weine entzogen wird.

2. Durch Ueberführen des Saccharins in Salicylsäure und Nachweisen der letzteren nach C. Schmitt und Pinette[1]). Man versetzt den Rückstand mit Natronlauge, trocknet die Mischung auf dem Wasserbade ein und erhitzt den Rückstand $^1/_2$ Stunde im Oel- oder Luftbade auf 250° C.; durch das Erhitzen mit Natron wird das Saccharin in Salicylsäure übergeführt. Man löst den Rückstand in Wasser, säuert die Lösung mit Schwefelsäure an, schüttelt sie mit Aether aus, verdampft den Aether vollständig und prüft den Rückstand mit verdünnter Eisenchloridlösung auf Salicylsäure. Enthält der Wein selbst schon Salicylsäure, so ist das Verfahren nicht anwendbar. Bei Verwendung von Kali anstatt Natron entsteht aus dem Saccharin keine Salicylsäure.

Findet man nach dem officiellen Verfahren nur sehr kleine Mengen Schwefelsäure, so dürfte noch nicht der Schluss auf die Gegenwart von Saccharin zulässig sein, da auch andere schwefelhaltige Extraktbestandtheile unter Umständen in Spuren in den ätherischen Auszug übergehen können; hier ist nur der qualitative Nachweis des Saccharins massgebend. Die Reagentien sind auf Schwefelsäure zu prüfen.

18. Nachweis der Salicylsäure.

50 ccm Wein werden mit 50 ccm eines Gemisches aus gleichen Raumtheilen Aether und Petroleumäther versetzt und mit der Vorsicht häufig umgeschüttelt, dass keine Emulsion entsteht, aber doch eine genügende Mischung der Flüssigkeiten stattfindet. Hierauf giesst man das Flüssigkeitsgemisch in einen Scheidetrichter, hebt die Aether-Petroleumätherschicht ab, filtrirt sie durch ein trockenes Filter, verdunstet das Aethergemisch auf dem Wasserbade und versetzt den Rückstand mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung. Eine rothviolette Färbung zeigt die Gegenwart von Salicylsäure an.

Entsteht dagegen eine schwarze oder dunkelbraune Färbung, so versetzt man die Mischung mit einem Tropfen Salzsäure, nimmt sie

[1]) Repert. analyt. Chemie 1887, 7, 437.

mit Wasser auf, schüttelt die Lösung mit Aether-Petroleumäther aus und verfährt mit dem Auszuge nach der oben gegebenen Vorschrift.

Ueber die quantitative Bestimmung der Salicylsäure vergl. die Abhandlung von W. Fresenius und L. Grünhut[1]).

19. Nachweis von arabischem Gummi und Dextrin.

Man versetzt 4 ccm Wein mit 10 ccm Alkohol von 96 Maassprocent. Entsteht hierbei nur eine geringe Trübung, welche sich in Flocken absetzt, so ist weder Gummi noch Dextrin anwesend. Entsteht dagegen ein klumpiger zäher Niederschlag, der zum Theil zu Boden fällt, zum Theil an den Wandungen des Gefässes hängen bleibt, so muss der Wein nach dem folgenden Verfahren geprüft werden.

100 ccm Wein werden auf etwa 5 ccm eingedampft und unter Umrühren so lange mit Alkohol von 90 Maassprocent versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Nach 2 Stunden filtrirt man den Niederschlag ab, löst ihn in 30 ccm Wasser und führt die Lösung in ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt über. Man fügt 1 ccm Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,12 hinzu, verschliesst das Kölbchen mit einem Stopfen, durch welchen ein 1 Meter langes, beiderseits offenes Rohr führt, und erhitzt das Gemisch 3 Stunden im kochenden Wasserbade. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit einer Sodalösung alkalisch gemacht, auf ein bestimmtes Maass verdünnt und der entstandene Zucker mit Fehling'scher Lösung nach dem unter Nr. 10 (S. 479) beschriebenen Verfahren bestimmt. Der Zucker ist aus zugesetztem Dextrin oder arabischem Gummi gebildet worden; Weine ohne diese Zusätze geben, in der beschriebenen Weise behandelt, höchstens Spuren einer Zuckerreaktion.

Unter Umständen genügt die vorgeschriebene Menge Salzsäure (1 ccm) nicht zur Verzuckerung des Dextrins bezw. Gummis; alsdann sind 2 bis 3 ccm Salzsäure zu verwenden. Dextrin und Gummi unterscheiden sich dadurch, dass arabisches Gummi linksdrehend, Dextrin stark rechtsdrehend ist; arabisches Gummi wird durch Bleiessig aus seinen Lösungen gefällt, Dextrin nicht.

20. Bestimmung des Gerbstoffes.

a) Schätzung des Gerbstoffes.

In 100 ccm von Kohlensäure befreitem Weine werden die freien Säuren mit einer titrirten Alkalilösung bis auf 0,5 g in 100 ccm Wein abgestumpft, sofern die Bestimmung nach Nr. 6 (S. 477) einen höheren Betrag ergeben hat. Nach Zugabe von 1 ccm einer 40 %-igen Natrium-

[1]) Zeitschr. analyt. Chemie 1899, 38.

acetatlösung lässt man eine 10 %-ige Eisenchloridlösung tropfenweise so lange hinzufliessen, bis kein Niederschlag mehr entsteht. 1 Tropfen der 10 %-igen Eisenchloridlösung genügt zur Ausfällung von 0,05 g Gerbstoff.

b) Bestimmung des Gerbstoffgehaltes.

Die Bestimmung des Gerbstoffes kann nach einem der üblichen Verfahren erfolgen; das angewandte Verfahren ist in jedem Falle anzugeben.

Zur quantitativen Bestimmung des Gerbstoffes werden hauptsächlich folgende Verfahren angewandt (vgl. die Abschnitte „Gerbstoffe" und „Leder").

1. Bestimmung des Gerbstoffes und Farbstoffes nach dem Oxydationsverfahren von Neubauer-Löwenthal[1]).

2. Kolorimetrische Bestimmung des Gerbstoffes nach M. Barth[2]).

In Abänderung eines älteren Verfahrens von Nessler und Barth[3]) empfahl Barth neuerdings ein kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Gerbstoffes. Als Urflüssigkeit dient eine Lösung von 0,05 g reinstem Tannin, 0,20 g Essigsäure und 6 g Alkohol in 100 ccm. Dann stellt man aus einem alkoholischen Traubenkernauszuge eine Flüssigkeit her, die 0,2 g Essigsäure in 100 ccm enthält und mit 10 %-iger Eisenchloridlösung (5 Tropfen auf 10 ccm Flüssigkeit) eine gleich starke Lösung giebt wie die vorher genannte Tanninlösung. Diese Vergleichsflüssigkeit verdünnt man dann zur Herstellung von Vergleichstypen in der Weise, dass die Flüssigkeiten stets 0,2 g Essigsäure in 100 ccm enthalten. Der zu untersuchende Wein wird mit Lauge abgestumpft, bis sein Säuregehalt nur noch 0,2 g in 100 ccm beträgt. Ist der Gerbstoffgehalt des Weines grösser als 0,05 g in 100 ccm, so ist der Wein soweit zu verdünnen; der Säuregehalt muss bei starker Verdünnung des Weines, wenn nöthig, durch Essigsäurezusatz bis auf 0,2 g in 100 ccm wieder erhöht werden. Zur Ausführung der kolorimetrischen Bestimmung dienen besondere Röhren (von C. Desaga in Heidelberg zu beziehen).

21. Bestimmung der Chlors.[4])

50 ccm Wein werden alkalisch gemacht und verascht; in der Asche wird der Chlor gewichtsanalytisch bestimmt.

22. Bestimmung der Phosphorsäure.[4])

50 ccm Wein werden in einer Platinschale mit 0,5 bis 1 g eines Gemisches von 1 Theil Salpeter und 3 Theilen Soda versetzt und verdampft. Der

[1]) Annal. Oenol. 1873, **2**, 1; Karl Windisch, Die chemische Untersuchung u. Beurtheilung des Weines. Berlin 1896, S. 165.

[2]) Zeitschr. Unters. Nahr.- und Genussm. 1899, **2**, 115.

[3]) Zeitschr. analyt. Chemie, 1883, **22**, 515; Karl Windisch, Chem. Untersuchung und Beurtheilung des Weines. Berlin 1896, S. 170.

[4]) Den Wortlaut der amtlichen Anweisung siehe in: Karl Windisch, Die chem. Untersuchung u. Beurtheilung des Weines. Berlin 1896, S. 148 (Chlor) u. 149 (Phosphorsäure).

Rückstand wird verkohlt, die Kohle mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen, der Auszug abfiltrirt, die Kohle wiederholt ausgewaschen und schliesslich sammt dem Filter verascht. In der Asche wird die Phosphorsäure mit Molybdänlösung gefällt und als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

Süssweine, deren direkte Veraschung mit Soda und Salpeter unbequem ist, können nach einem Vorschlage von W. Fresenius[1]) auch mit einer Spur Hefe geimpft und vergohren werden; die vergohrene Flüssigkeit wird mit dem Bodensatze eingedampft und mit Soda und Salpeter verascht.

Wiederholt ist vorgeschlagen worden[2]) die organischen Bestandtheile der Süssweine durch Kochen mit Salpetersäure oder mit Salpetersäure und Schwefelsäure zu zerstören und alsdann ohne Veraschung die Phosphorsäure zu zerstören. Die Ansichten über diese Verfahren sind noch sehr getheilt[3]). Auch die bei der Untersuchung der Düngemittel übliche Ammoncitratmethode ist für die Bestimmung der Phosphorsäure im Weine vorgeschlagen worden.

23. Nachweis der Salpetersäure.

1. In Weissweinen.

a) 10 ccm Wein werden entgeistet, mit Thierkohle entfärbt und filtrirt. Einige Tropfen des Filtrates lässt man in ein Porzellanschälchen, in welchem einige Körnchen Diphenylamin mit 1 ccm koncentrirter Schwefelsäure übergossen worden sind, so einfliessen, dass sich die beiden Flüssigkeiten neben einander lagern. Tritt an der Berührungsfläche eine blaue Färbung auf, so ist Salpetersäure in dem Weine enthalten.

b) Zum Nachweise kleinerer Mengen von Salpetersäure, welche bei der Prüfung nach a) nicht mehr erkannt werden, verdampft man 100 ccm Wein in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup und fügt nach dem Erkalten so lange absoluten Alkohol zu, als noch ein Niederschlag entsteht. Man filtrirt den Niederschlag ab, verdampft das Filtrat, bis der Alkohol vollständig verjagt ist, versetzt den Rückstand mit Wasser und Thierkohle, verdampft das Gemisch auf etwa 10 ccm, filtrirt dasselbe und prüft das Filtrat nach a).

---

[1]) Zeitschr. analyt. Chemie 1889, **28**, 67.

[2]) Ed. László, Chem.-Ztg. 1894, **18**, 1771; Zeitschr. angew. Chemie 1897, 177; R. Wirth, Chem.-Ztg. 1895, **19**, 1786; F. Glaser und K. Mühle, Chem.-Ztg. 1896, **20**, 723; W. Thörner und R. Uster, Forschungsber. über Lebensmittel 1897, **4**, 55; F. Glaser, Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genussm. 1898, **1**, 553.

[3]) E. von Raumer, Zeitschr. Unters. Nahr.- und Genussm. 1898, **1**, 51 u. 623; W. Fresenius, Zeitschr. analyt. Chemie 1898, **37**, 223; Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genussm. 1898, **1**. 766; C. Amthor, Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genussm. 1898, **1**, 815.

2. In Rothweinen.

100 ccm Rothwein versetzt man mit 6 ccm Bleiessig und filtrirt; zum Filtrate giebt man 4 ccm einer koncentrirten Lösung von Magnesiumsulfat und etwas Thierkohle. Man filtrirt nach einigem Stehen und prüft das Filtrat nach Nr. 23 unter 1a). Entsteht hierbei keine Blaufärbung, so behandelt man das Filtrat nach der unter 1 b) gegebenen Vorschrift.

Anmerkung. Alle zur Verwendung gelangenden Stoffe, auch das Wasser und die Thierkohle, müssen zuvor auf Salpetersäure geprüft werden; Salpetersäure enthaltende Stoffe dürfen nicht angewendet werden.

Zweckmässiger verwendet man eine frisch bereitete Lösung von Diphenylamin in koncentrirter Schwefelsäure. Der Nachweis von Spuren Salpetersäure hat meist nur geringen Werth; auch die quantitative Bestimmung der Salpetersäure im Weine dürfte nur selten erforderlich sein.

24. und 25. Nachweis von Baryum und Strontium.

100 ccm Wein werden eingedampft und in der unter Nr. 4 (S. 476) angegebenen Weise verascht. Die Asche nimmt man mit verdünnter Salzsäure auf, filtrirt die Lösung und verdampft das Filtrat zur Trockne. Das trockne Salzgemenge wird spektroskopisch auf Baryum und Strontium geprüft. Ist durch die spektroskopische Prüfung das Vorhandensein von Baryum oder Strontium festgestellt, so ist die quantitative Bestimmung derselben auszuführen.

26. Bestimmung des Kupfers.

Das Kupfer wird in $^1/_2$ bis 1 Liter Wein elektrolytisch bestimmt. Das auf der Platinelektrode abgeschiedene Metall ist nach dem Wägen in Salpetersäure zu lösen und in üblicher Weise auf Kupfer zu prüfen.

Ein Verfahren zur elektrolytischen Bestimmung von kleinen Mengen Kupfer im Weine ist von Th. Frühauf und J. Ursic[1]) beschrieben worden; sie bestimmen das abgeschiedene und in Salpetersäure wieder gelöste Kupfer kolorimetrisch mit Guajaktinktur und Blausäure. Zur Bestimmung grösserer Kupfermengen verascht man den Wein und ermittelt das Kupfer in der Asche.

---

[1]) K. Portele, Bericht über die gelegentlich des III. österreich. Weinbau-Kongresses in Bozen 1886 stattgehabte Versammlung österreich. Oenochemiker. Bozen 1887, S. 66.

b) Untersuchungsverfahren, für die der Bundesrath keine Vorschriften erlassen hat.

27. Nachweis fremder Farbstoffe in Weissweinen.

a) Nachweis von Karamel.

P. Carles[1]) versetzt den Weisswein mit Eiweisslösung und filtrirt; bei Abwesenheit von Karamel ist das Filtrat wesentlich heller gefärbt als der ursprüngliche Wein, da der natürliche Farbstoff der Weissweine durch Eiweiss gefällt wird. Karamel wird dagegen durch Eiweiss nicht gefällt, so dass eine merkbare Entfärbung des Weines durch Eiweiss nicht eintritt. Nach dem Verfahren von C. Amthor[2]) wird Karamel durch Paraldehyd gefällt; die wässerige Lösung des Niederschlages giebt mit Phenylhydrazinchlorhydrat einen rothbraunen, amorphen Niederschlag.

b) Nachweis von Theerfarbstoffen.

Der Nachweis von Theerfarbstoffen in Weissweinen erfolgt nach denselben Verfahren wie in Rothweinen; dabei ist hauptsächlich auf braune und gelbe (auch Nitro-) Farbstoffe Rücksicht zu nehmen. A. J. da Cruz Magalhaès[3]) wies darauf hin, dass Karamel ähnliche Reaktionen gebe wie Theerfarbstoffe (Löslichkeit in Amylalkohol u. s. w.); nach A. d'Agniar und W. da Silva[4]) lassen sich beide aber doch leicht unterscheiden.

28. Bestimmung von Aepfelsäure, Bernsteinsäure und Citronensäure.

Für die Bestimmung der in der Ueberschrift genannten nichtflüchtigen Säuren sind zahlreiche Verfahren vorgeschlagen worden, von denen aber keines erprobt ist. Eine Zusammenstellung der wesentlichsten bis zum Jahre 1895 bekannt gewordenen Verfahren findet man in der Weinanalyse des Verfassers[5]).

Seitdem haben A. Hilger und H. Ley[6]) ein neues Verfahren zur Bestimmung der Aepfelsäure beschrieben. Aepfelsäure reducirt neutrale oder schwach alkalische Palladiumchlorürlösung bei 10 Mi-

[1]) Journ. pharm. chim. [3]. 1875, **22**, 127.

[2]) Zeitschr. analyt. Chemie 1885, **24**, 30.

[3]) Compt. rend. 1896, **123**, 896.

[4]) Ebendort 1897, **124**, 408.

[5]) Karl Windisch, Die chem. Untersuchung und Beurtheilung des Weines. Berlin 1896, S. 181—197.

[6]) Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genussm. 1899, **2**, 795.

nuten langem Sieden zu Metall, das im Asbestfilterröhrchen gesammelt und gewogen wird; die anderen organischen Säuren des Weines reduciren Palladiumchlorür nicht. Zur Trennung der Aepfelsäure von Glycerin, das gleichfalls Palladiumchlorür reducirt, werden die Säuren des Weines mit Bleiacetat gefällt und aus dem Niederschlage mit Schwefelwasserstoff wieder freigemacht.

Qualitative Proben auf Citronensäure sind von L. Stahr[1]), Denigès[2]) und W. Möslinger[3]) angegeben worden. Nach Möslinger werden 50 ccm Wein auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup eingedampft. Der Rückstand wird unter stetem Rühren mit Alkohol von 95 Volumprocent versetzt, bis kein weiterer Niederschlag mehr entsteht (man verbraucht etwa 70—80 ccm Alkohol). Man filtrirt, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein und löst den Rückstand in 10 ccm Wasser. Zu 5 ccm der Lösung giebt man 0,5 ccm Eisessig und tropfenweise eine gesättigte Lösung von Bleiacetat. Bei Anwesenheit von Citronensäure entsteht eine Fällung oder Trübung, die sich in der Wärme auflöst und in der Kälte wieder erscheint. Ist keine Citronensäure anwesend, so entsteht höchstens eine schwache Trübung, die beim Erwärmen sich nicht verringert. Man filtrirt daher die Reaktionsflüssigkeit siedendheiss und beobachtet das Entstehen der Trübung im klaren Filtrate nach dem Erkalten. Etwa vorhandene freie Weinsteinsäure muss vorher durch Zusatz einer entsprechenden Menge Kalilauge in Weinstein übergeführt werden.

29. Bestimmung der Milchsäure.

Ein Verfahren zur Bestimmung der Milchsäure ist von E. Mach und K. Portele[4]) angegeben worden. Bezüglich der Ausführung sei auf die Literatur verwiesen.

30. Bestimmung der Gesammtester des Weines.

C. Schmitt[5]) versetzt den Wein mit einer gemessenen, überschüssigen Menge $^1/_{10}$ N.-Alkali, lässt die Mischung 24 Stunden stehen und titrirt dann das nicht gebundene Alkali mit $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure zurück. Von der verbrauchten Alkalimenge ist die zur Sättigung der Gesammtsäure erforderliche Menge abzuziehen. Nach P. Kulisch[6]) giebt das Verfahren ganz unbrauchbare Werthe.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1895, **19**, Repert. 187.

[2]) Annal. chim. anal. 1898, **3**, 164.

[3]) Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genussm. 1899, **2**, 105.

[4]) Landwirthschaftl. Versuchsstationen 1890, **37**, 305.

[5]) Conrad Schmitt, Die Weine des Herzogl. Nassauischen Kabinetskellers. Wiesbaden 1892, S. 59.

[6]) Bericht der Kgl. Lehranstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau zu Geisenheim a. Rh. für 1898/99. Wiesbaden 1899, S. 100.

31. Bestimmung der flüchtigen Ester des Weines.

Der Wein wird zu $^2/_3$ abdestillirt, das Destillat mit $^1/_{10}$ N.-Alkali genau neutralisirt, alsdann mit neutralem Alkohol und einer weiteren, gemessenen Menge $^1/_{10}$ N.-Alkali versetzt und 10 Minuten am Rückflusskühler erhitzt. Dann übersättigt man mit einer gemessenen Menge $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure und titrirt diese zurück. Die flüchtigen Ester werden als Essigäther berechnet.

32. Bestimmung einzelner Fettsäuren, der Ester dieser Säuren und des Fuselöles.

Die Bestimmung kann nach dem Verfahren von K. Windisch[1]) erfolgen, das an der unten angegebenen Stelle näher beschrieben ist.

33. Nachweis des Aldehydes.[2])

Von 50 ccm Wein werden 20 ccm abdestillirt. Man prüft das Destillat mit alkalischer Kalium-Quecksilberjodidlösung, m-Phenylendiaminchlorhydrat, fuchsinschwefliger Säure und ammoniakalischer Silberlösung.

34. Bestimmung der Dextrose und der Lävulose in Mosten und Süssweinen.

1. Berechnung der Dextrose und der Lävulose aus den Ergebnissen der Polarisation und der Zuckerbestimmung[3]).

Enthält der Wein s Gramm reducirenden Zucker in 100 ccm und ist seine Polarisation im 200 mm langen Rohre bei 15° C. in Winkelgraden gleich α, so ist der Gehalt des Weines

$$\text{an Lävulose: } l = \frac{0{,}525\,s + \alpha}{1{,}48}$$

$$\text{an Dextrose: } d = s - l.$$

Die Drehung α ist hierin mit dem zugehörigen Vorzeichen einzusetzen. In den vorstehenden Formeln ist das specifische Drehungsvermögen der Dextrose zu $+52{,}5°$, der Lävulose zu $-95{,}5°$ bei 15° C. angenommen. Das Verfahren liefert nur dann befriedigende Ergebnisse, wenn keine der beiden Zuckerarten allzusehr überwiegt. Bei Gegen-

[1]) Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurtheilung des Weines. Berlin 1896, S. 204—214.

[2]) Ebendort S. 214.

[3]) C. Neubauer, Ber. deutsch. chem. Gesellschaft 1877, **10**, 827; J. König u. W. Karsch, Zeitschr. analyt. Chemie 1895, **34**, 1; A. Halenke u. W. Möslinger, Zeitschr. analyt. Chemie 1895, **34**, 263.

wart anderer optisch wirksamer Substanzen, Dextrin, Gummi u. s. w. im Weine ist es nicht anwendbar.

2. Bestimmung der Dextrose und der Lävulose durch maassanalytische Bestimmung des gesammten reducirenden Zuckers mit Fehling'scher und mit Sachsse'scher Lösung[1]).

Man verdünnt den Süsswein bezw. Most mit Wasser so weit, dass die verdünnte Flüssigkeit nahezu 1 g reducirenden Zucker in 100 ccm enthält, entfernt den Alkohol und gegebenenfalls den Gerb- und Farbstoff und bestimmt den Zuckergehalt eines bestimmten Volumens der verdünnten Flüssigkeit, z. B. 50 ccm, maassanalytisch mit den beiden Lösungen.

Wurden dabei f ccm Fehling'scher und s ccm Sachsse'scher Lösung verbraucht, so sind enthalten:

$d = (0{,}01257 \cdot f - 0{,}00543 \cdot s)$ Gramm Dextrose in der angewandten Menge des verdünnten Weines,

$l = (0{,}00585 \cdot s - 0{,}00845 \cdot f)$ Gramm Lävulose in der angewandten Menge des verdünnten Weines.

Aus diesen Zahlen berechnet man dann unter Berücksichtigung der Verdünnung die Gramme Dextrose und Lävulose in 100 ccm Wein. Die Gegenwart von Rohrzucker, unreinem Stärkezucker und Dextrin ist bei diesem Verfahren, dessen sich ganz neuerdings J. König und W. Karsch[2]) sowie Andere[3]) mit gutem Erfolge bedienten, ohne Einfluss.

3. Bestimmung der Dextrose und Lävulose nach J. Kjeldahl[4]).

Kjeldahl bestimmt das Reduktionsvermögen des Gesammtzuckers unter Verwendung verschiedener Mengen Fehling'scher Lösung (15, 30, 50 ccm); dazu sind besondere von Kjeldahl berechnete Tabellen nothwendig. Das Verfahren ist theils mit guten, theils mit weniger guten Erfahrungen auch auf die Bestimmung von Dextrose und Lävulose in Süssweinen angewandt worden[5]). R. Woy[6]) kombinirte das neue Kjeldahl'sche Verfahren mit der Polarisation in ähnlicher Weise wie Neubauer (siehe unter 1).

---

[1]) Fr. Soxhlet, Journ. prakt. Chemie [2]. 1880, **21**, 227.

[2]) Zeitschr. analyt. Chemie 1895, **34**, 1.

[3]) J. König, Chem.-Ztg. 1895, **19**, 999; M. Barth, Forschungsber. über Lebensm. 1896, **3**, 20; Chem.-Ztg. 1897, **21**, 637.

[4]) Zeitschr. analyt. Chemie 1896, **35**, 344 u. 646.

[5]) O. Leixl und A. Hilger, Forschungsber. 1897, **4**, 135; M. Barth, Chem.-Ztg. 1897, **21**, 637.

[6]) Zeitschr. öffentl. Chemie, 1898, **4**, 33.

35. Nachweis und Bestimmung des Mannites.

Verfahren zum Nachweise und zur Bestimmung des Mannites sind von U. Gayon und E. Dubourg, Ségou und P. Carles angegeben worden[1]).

36. Nachweis des Inosites.

Der Nachweis dieses in sehr kleiner Menge im Weine sich findenden Körpers erfolgt nach einem Verfahren von A. Hilger[2]), auf das hier verwiesen sei.

37. Nachweis des Dulcins.

Das Dulcin, ähnlich wie das Saccharin ein künstlicher Süssstoff, ist Para-Phenetolkarbamid $CO<\begin{matrix}NH-C_6H_4-O-C_2H_5\\NH_2\end{matrix}$.

Zum Nachweise des Dulcins im Weine versetzt man nach G. Morpurgo[3]) $^1/_2$ Liter Wein mit 25 g Bleikarbonat, verdampft die Mischung auf dem Wasserbade zu einem dicken Brei und zieht diesen mehrmals mit Alkohol aus. Die Auszüge trocknet man vollständig ein, zieht den Rückstand mit Aether aus und verdunstet den Aether. Der Rückstand besteht grösstentheils aus Dulcin, das man an seinem süssen Geschmack und seinen physikalischen Eigenschaften erkennt. Alsdann versetzt man nach dem Verfahren von J. Berlinerblau[4]) einen Theil des Rückstandes mit zwei bis drei Tropfen reiner Karbolsäure und ebensoviel koncentrirter Schwefelsäure und erhitzt die Mischung kurze Zeit zum Sieden. Nach dem Erkalten giesst man die dicke Flüssigkeit in ein Probirröhrchen, das zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, mischt die Flüssigkeiten gut durch und schichtet die Mischung nach dem Erkalten vorsichtig mit Natronlauge oder Ammoniakflüssigkeit. An der Berührungsfläche der Schichten entsteht ein blauer Ring, der allmählich stärker wird und einige Stunden anhält. Die Färbung theilt sich allmählich der Natronlauge bezw. dem Ammoniak mit; die Natronlauge wird dabei violettblau, das Ammoniak reinblau.

Noch charakteristischer ist die Reaktion von A. Jorissen[5]) zum Nachweise des Dulcins. Man suspendirt einen Theil des Rückstandes in 5 ccm Wasser, fügt 2 — 4 Tropfen Merkurinitratlösung hinzu und taucht das Gläschen 5—10 Minuten in siedendes Wasser; bei Gegenwart von Dulcin ensteht eine schwache violette Färbung, die auf Zusatz

---

[1]) Vergl. Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurtheilung des Weines. Berlin 1896, S. 222.

[2]) Annal. Chem. Pharm. 1871, **160**, 333; Karl Windisch, a. a. O. S. 223.

[3]) Selmi 1893, **8**, 87.

[4]) Journ. prakt. Chemie [2]. 1884, **30**, 103.

[5]) Chem.-Ztg. 1896, **20**, Repert. 114.

einer kleinen Menge Bleisuperoxyd stark hervortritt. Zur Herstellung der Merkurinitratlösung löst man 1 — 2 g frisch gefälltes Quecksilberoxyd in Salpetersäure, fügt etwas Wasser und so lange Natronlauge hinzu, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr ganz löst; man verdünnt die Flüssigkeit auf 15 ccm, lässt absitzen und dekantirt.

38. Nachweis des Abrastols (Asaprols, β-naphtolsulfosauren Calciums).

Das Calciumsalz der β-Naphtolsulfosäure: $C_{10}H_6{<}^{OH}_{SO_3}{>}Ca$ $C_{10}H_6{<}^{SO_3}_{OH}$

wird neuerdings in Frankreich unter dem Namen Abrastol oder Asaprol als Konservirungsmittel für Wein empfohlen. Zum Nachweis dieser Substanz werden nach Sanglé-Ferrière[1]) 200 ccm Wein nach Zusatz von 8 ccm Salzsäure eine Stunde am Rückflusskühler oder nach dem Verdampfen des Alkohols $^1/_2$ Stunde über freier Flamme gekocht oder drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt; hierdurch wird das Abrastol unter Abspaltung von β-Naphtol zerlegt. Nach dem Erkalten schüttelt man die Flüssigkeit mit 50 ccm Petroleumäther aus, filtrirt den Auszug in ein Schälchen und verdunstet den Petroleumäther bei möglichst niedriger Temperatur. Den Verdunstungsrückstand löst man in 10 ccm Chloroform, führt die Lösung in eine Probirröhre über, versetzt sie mit einem Stückchen Aetzkali und einigen Tropfen Alkohol und erhitzt das Ganze zwei Minuten zum Sieden. Bei Gegenwart von Abrastol in dem Weine bezw. von β-Naphtol in der Chloroformlösung tritt eine dunkelblaue Farbe auf, die rasch in Grün und dann in Gelb übergeht. Enthält der Wein sehr kleine Mengen Abrastol, so ist das Chloroform grünlich und nur das Stückchen Aetzkali blau gefärbt.

39. Bestimmung des Stickstoffs.[2])

Die Bestimmung des Stickstoffs erfolgt nach Kjeldahl. Von gewöhnlichen Weinen werden 50 ccm in dem Zersetzungskolben eingedampft und der Rückstand in üblicher Weise behandelt. Süssweine und Moste lässt man zuvor vergähren, erstere unter Zusatz einer Spur Hefe, dampft dann ein und verfährt wie vorher.

40. Nachweis und Bestimmung der Borsäure.

a) *Nachweis der Borsäure*[3]).

50 ccm Wein werden in einer Platinschale eingedampft und verascht. Die Asche nimmt man mit 10 ccm Wasser auf, versetzt die Lö-

[1]) Compt. rend. 1893, **117**, 796; Revue internat. falsific. 1894, **7**, 15.

[2]) Vergl. P. Kulisch, Zeitschr. analyt. Chemie 1886, **25**, 149.

[3]) M. Ripper, Weinbau und Weinhandel 1888, **6**, 331.

sung mit 2 ccm Salzsäure vom spec. Gewichte 1,124, taucht dann einen Streifen gelbes Kurkumapapier in die Lösung und trocknet das Papier auf einem Uhrglase bei 100° C. Zeigt das Papier nach 4—5 Minuten an der eingetauchten Stelle eine rothe Färbung, die durch Auftragen eines Tropfens verdünnter Natriumkarbonatlösung in Blauschwarz übergeht, so ist Borsäure in dem Weine enthalten.

b) Bestimmung der Borsäure.

Die bisher üblichen Verfahren zur Bestimmung der Borsäure als Borfluorkalium[1]) und durch Ueberdestilliren der Borsäure mit Methylalkohol und Wägen in der Form des Kalksalzes[2]) wird man wegen ihrer Umständlichkeit und Ungenauigkeit jetzt nicht mehr anwenden, da man gelernt hat, die Borsäure titrimetrisch mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Das neue Verfahren, das zuerst von Gunner Jörgensen[3]) angegeben wurde, beruht auf der Thatsache, dass die Borsäure bei Gegenwart von Glycerin (oder anderen mehrwerthigen Alkoholen) den Charakter einer starken Säure annimmt, die mit Phenolphtaleïn als Indikator titrirt werden kann. Der Wein wird alkalisch gemacht und verascht, die Asche in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Methylalkohol destillirt. Das Destillat wird unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator titrirt, darauf mit säurefreiem Glycerin versetzt und aufs Neue bis zum Auftreten einer beständigen Rothfärbung titrirt. Die bei der zweiten Titration verbrauchte Alkalilauge entspricht der vorhandenen Borsäure, und zwar wirkt hier die Borsäure als einbasische Säure (es wird das Salz $NaBO_2$ gebildet). Die Anwendung dieses Verfahrens auf Wein ist noch nicht näher ausgearbeitet worden. Vielleicht wird es auch möglich sein, die Titration der Borsäure direkt in der Asche vorzunehmen, denn nach A. Beythien und H. Hempel[4]) schadet die Gegenwart von Phosphaten nicht; B. Fischer[5]) fand allerdings das Gegentheil. Vielleicht kann man auch ohne Veraschen des Weines die Borsäure mit Methylalkohol überdestilliren. Bei der ersten Titration (vor dem Glycerinzusatze) wird an Stelle von Phenolphtaleïn auch Methylorange verwendet.

---

[1]) A. Stromeyer. Annal. Chem. Pharm. 1856, **100**, 82; R. Fresenius, Zeitschr. analyt. Chemie 1886, **25**, 204; A. Thadeeff, Zeitschr. analyt. Chemie 1897, **36**, 568.

[2]) Th. Rosenbladt, Zeitschr. analyt. Chemie 1887, **26**, 18; F. A. Gooch, Analyst 1887, **12**, 92 u. 132.

[3]) Zeitschr. angew. Chemie 1897, 5.

[4]) Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genussm. 1899, **2**, 842.

[5]) Ebendort 1900, **3**, 17.

41. Nachweis und Bestimmung von Fluor.

Der Wein wird alkalisch gemacht, eingedampft und verascht. Die Asche wird in einem Platintiegel mit koncentrirter Schwefelsäure erwärmt und die Flusssäure in bekannter Weise durch Glasätzung nachgewiesen. Man kann auch aus dem schwach alkalisch gemachten Weine das Fluor durch Chlorcalcium fällen und den abfiltrirten und getrockneten Niederschlag in der angegebenen Weise auf Flusssäure prüfen. G. Nivière und A. Hubert[1]) mischen den Fluorcalcium enthaltenden Niederschlag mit gefällter Kieselsäure und koncentrirter Schwefelsäure und leiten das entstandene Fluorsilicium in wenig Wasser; letzteres wird durch abgeschiedene Kieselsäure getrübt. In ähnlicher Weise verfährt Quirino Sestini[2]) zur quantitativen Bestimmung des Fluors; er leitet das Fluorsilicium in eine koncentrirte Fluorkaliumlösung, fällt das entstandene Kieselfluorkalium mit Alkohol und wägt es.

42. Nachweis von Schwefelwasserstoff.

50 ccm Wein werden zur Hälfte abdestillirt. a) Zu einem Theile des Destillates setzt man zwei Tropfen einer alkalischen Bleilösung; bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff im Weine entsteht eine braune Färbung oder ein dunkelbrauner Niederschlag von Schwefelblei. b) Die Nitroprussidprobe auf Schwefelwasserstoff. Man macht das Weindestillat alkalisch und setzt einen Tropfen einer Lösung von Nitroprussidnatrium hinzu. Das Auftreten einer unbeständigen violetten Färbung, die bald missfarbig wird, zeigt Schwefelwasserstoff an. c) Die Methylenblauprobe von E. Fischer[3]). Man versetzt das Weindestillat mit 0,5 ccm rauchender Salzsäure, löst in der Mischung einige Körnchen schwefelsaures Para-Amidodimethylanilin (ein käuflich zu habendes Präparat) und fügt 1 bis 2 Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung hinzu. Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff färbt sich die Mischung durch die Bildung von Methylenblau nach einiger Zeit rein blau.

43. Bestimmung des Kalkes, der Magnesia, der Alkalien, der Kieselsäure, des Eisens, der Thonerde, des Mangans, der Schwermetalle und des Arsens.

Die Bestimmung dieser Mineralbestandtheile erfolgt nach den Regeln der quantitativen Analyse. Eine genaue Beschreibung der für die Untersuchung des Weines geeigneten Verfahren findet sich in: Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurtheilung des Weines. Berlin 1896, S. 241—251.

---

[1]) Monit. scientif. [4]. 1895, **9**, 324.

[2]) L'Orosi 1896, **19**, 253.

[3]) Ber. deutsch. chem. Gesellschaft 1883, **16**, 2234.

II. Beurtheilung des Weines auf Grund der chemischen Untersuchung.

Bei der Beurtheilung der Weine für gerichtliche Zwecke sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Dem Weine sind Stoffe zugesetzt worden, die dem normalen Weine vollständig fremd sind, z. B. Theerfarbstoffe, gewisse Konservirungsmittel, Saccharin, Dulcin u. s. w. Diese Stoffe sind fast ausnahmslos leicht und sicher nachweisbar, und ihre Beurtheilung macht meist keine Schwierigkeiten.

2. Dem Weine sind Stoffe oder Gemische von Stoffen zugesetzt worden, die sich bereits im Weine vorfinden, z. B. Glycerin, Weinstein, Alkohol u. s. w. Hier genügt es natürlich nicht, die betreffenden Stoffe im Weine nachzuweisen, um daraus auf den künstlichen Zusatz dieser Stoffe zu schliessen. Es ist vielmehr dazu nothwendig, dass man die Menge dieser Stoffe im Weine feststellt. Um sich aus der gefundenen Menge ein Urtheil darüber bilden zu können, ob ein Zusatz derselben zum Weine stattgefunden hat oder nicht, muss bekannt sein, wie gross die Mengen des Stoffes sind, die sich in unverfälschten Weinen vorfinden. Ein ausserordentlich grosses Material über die chemische Zusammensetzung der Weine aus deutschen Weinbaugebieten ist von der „Kommission zur Bearbeitung einer Weinstatistik für Deutschland" zusammengebracht worden. Dieses grosse Material erleichtert die Beurtheilung der Weine ganz erheblich, doch ist bei Bezugnahme auf die Ergebnisse der Weinstatistik zu berücksichtigen, dass sie sich meist auf Jungweine (nach dem ersten Abstiche) bezieht, die beim Lagern ihre Zusammensetzung noch ändern[1]).

Maassgebend für die Beurtheilung des Weines ist das Gesetz vom 20. April 1892, betr. den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken, nebst der Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 29. April 1892 und das Nahrungsmittelgesetz vom 14. Mai 1879.

A. Beurtheilung der Weine unter Zugrundelegung des Weingesetzes vom 20. April 1892.

Im § 1 des Weingesetzes ist eine Anzahl Stoffe benannt, die zu Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken überhaupt nicht zugesetzt werden dürfen. Diese sind unter Nr. 1—10 aufgeführt.

---

[1]) Die Ergebnisse der Weinstatistik werden alljährlich in der „Zeitschr. f. analyt. Chemie" veröffentlicht. Zusammenfassende Uebersichten werden in den „Arbeiten a. d. Kaiserlichen Gesundheitsamte" mitgetheilt.

1. Lösliche Aluminiumsalze (Alaun und dergl.).

Alaun als solchen im Wein nachzuweisen ist nicht möglich. Kleine Mengen Thonerde (bis zu 0,007 g in 100 ccm) kommen auch ohne Alaunzusatz im Weine vor (durch Klären mit spanischer Erde, aus den Trauben anhängendem Weinbergsboden u. s. w.).

2. Baryum- und Strontiumverbindungen.

Zum Entgypsen der Weine, d. h. richtiger zur Verminderung des hohen Schwefelsäuregehaltes gegypster Weine ist in Frankreich vorgeschlagen worden, den gegypsten Wein mit Baryumverbindungen (Chlorbaryum, weinsteinsaurem Baryum, kohlensaurem Baryum) oder mit Strontiumverbindungen zu versetzen. Dabei ist oft nicht zu vermeiden, dass gewisse Mengen Baryum und Strontium im Weine gelöst bleiben. Thatsächlich hat man in „entgypsten" Weinen wiederholt Baryum- bezw. Strontiumverbindungen beobachtet.

3. Borsäure.

Nach zahlreichen Untersuchungen enthalten fast alle Weine kleine Mengen von Borsäure. Zum Nachweise eines künstlichen Zusatzes von Borsäure ist daher eine quantitative Bestimmung derselben erforderlich.

4. Glycerin.

Die Menge des bei der Gährung entstehenden Glycerins schwankt je nach den Umständen sehr beträchtlich; sie steht in gewissen Beziehungen zu dem Alkoholgehalte. In der Regel entstehen auf 100 Theile Alkolol 7 (bezw. 6) bis 14 Theile Glycerin. Mehr Glycerin kann scheinbar ein Wein enthalten, wenn ein Theil des bei der Gährung entstandenen Alkohols verschwindet. Dies kann hauptsächlich stattfinden: 1. Durch langes Lagern der Weine in Fässern; in sehr alten Weinen ist daher mehr Glycerin gefunden worden. 2. Durch die Einwirkung des Kahmpilzes kann ein Theil des Alkohols zu Kohlensäure oxydirt worden sein.

Im Allgemeinen findet man ein höheres Alkohol-Glycerinverhältniss (10 bis 14 Gewichtstheile Glycerin auf 100 Gewichtstheile Alkohol) nur bei Weinen mit einem höheren Gehalte an sonstigen Extraktstoffen. Die „Kommission zur Bearbeitung einer Weinstatistik für Deutschland" hat daher am 7. Juli 1894 folgende Beschlüsse gefasst[1]):

„Eine Beanstandung wegen Glycerinzusatzes ist dann angezeigt, wenn bei einem 0,5 g in 100 g in 100 ccm Wein übersteigenden Gesammtglyceringehalte

[1]) Zeitschr. anal. Chemie 1894, **33**, 630.

1. der Extraktrest (Extrakt vermindert um die nichtflüchtigen Säuren) zu mehr als $^2/_3$ aus Glycerin besteht, oder

2. bei einem Verhältnisse von Glycerin zu Alkohol von mehr als 10 : 100 der Gesammtextrakt nicht mindestens 1,8 g in 100 ccm oder der nach Abzug des Glycerins vom Extrakte verbleibende Rest nicht 1 g in 100 ccm beträgt."

Im folgenden Jahre[1]) wurden diese Beschlüsse dahin eingeschränkt, dass sie „nur als vorläufige Vorschläge aufzufassen seien, welche durch möglichst zahlreiche Untersuchungen nicht nur von Naturweinen, sondern auch von gallisirten Weinen auf das Eingehendste zu prüfen seien".

5. Kermesbeeren.

Dieselben werden nur in südlichen Ländern zum Färben von Wein benutzt. Der Farbstoff ist ziemlich leicht veränderlich und kann sich alsdann dem Nachweise entziehen.

6. Magnesiumverbindungen.

Normale Weine enthalten 0,003 bis 0,035 g Magnesia (Mg O) in 100 ccm. Absichtlicher Zusatz von Magnesiumverbindungen dürfte kaum vorkommen.

7. Salicylsäure.

Nach L. Medicus[2]) geben auch manche reinen Weine die Salicylsäurereaktion mit Eisenchlorid, wenn man 100 ccm derselben dem vorgeschriebenen Verfahren unterwirft; die Reaktion wird durch einen Bestandtheil der Traubenkämme hervorgerufen, dessen Identität mit Salicylsäure bisher nicht erwiesen ist. Wenn man nur 50 ccm Wein mit dem Aether-Petroleumäthergemische ausschüttelt und den Verdunstungsrückstand mit mindestens 10 ccm Wasser aufnimmt, giebt der Bestandtheil der Traubenkämme nach Medicus die Salicylsäurereaktion nicht mehr.

8. Unreiner (freien Amylalkohol enthaltender) Sprit.

Fuseliger Spiritus dürfte nur selten dem Weine zugesetzt werden, da er zu stark herausschmeckt und riecht. Chemisch lässt sich ein solcher Zusatz nicht nachweisen.

---

[1]) Zeitschr. analyt. Chemie 1895, **34**, 658.

[2]) Bericht 9. Versamml. d. fr. Verein. bayer. Vertreter d. angew. Chemie in Erlangen. Berlin 1890 bei Julius Springer. S. 42.

9. Unreiner (nicht technisch reiner) Stärkezucker.

In alten, hochfeinen, nassauischen Kabinetsweinen[1]), in alten Tokayeressenzen[2]) und in dunklen Malagaweinen[3]) sind den schwer vergährbaren Bestandtheilen des unreinen Stärkezuckers ähnliche Stoffe nachgewiesen worden. Für gewöhnliche Weine haben diese Beobachtungen keine Bedeutung.

10. Theerfarbstoffe.

Alle Theerfarbstoffe sind verboten.

11. Schwefelsäure.

Nach § 2, Absatz 2 des Weingesetzes vom 20. April 1892 dürfen Rothweine, mit Ausnahme der Dessertweine (Süd-, Süssweine) ausländischen Ursprungs, im Liter nicht mehr Schwefelsäure enthalten, als sich in 2 g neutralem, schwefelsaurem Kalium vorfindet, d. h. nicht mehr als 0,9186 g Schwefelsäure (SO_3) in 1 l. Für sämmtliche in den Apotheken feilgehaltenen Weine, auch Dessertweine und Weissweine, schreibt die dritte Ausgabe des Deutschen Arzneibuches dieselbe Grenze des Schwefelsäuregehaltes vor.

Hoher Schwefelsäuregehalt des Weines kann vom Gypsen oder von starkem Schwefeln der leeren Fässer ohne gründliche Reinigung vor dem Einfüllen des Weines[4]) herrühren. Von Natur enthalten die Weine nur kleine Mengen von Sulfaten.

12. Zusatz von Alkohol zu Wein.

Der Alkoholgehalt der Weine schwankt sehr erheblich. Die deutschen Weine enthalten meist 5 bis 10 g Alkohol in 100 ccm. Weine mit geringerem Alkoholgehalte kommen seltener in den Handel. Einen natürlichen hohen Alkoholgehalt haben meist nur sehr feine Weine guter Jahrgänge und Lagen. Weine, die mehr als 18 Maassprocent Alkohol enthalten, haben mit Sicherheit einen Zusatz von Alkohol erhalten, da nach den bisherigen Erfahrungen bei der Gährung des Mostes auch unter den günstigsten Bedingungen nicht mehr als 18 Maassprocent Alkohol gebildet werden. Der Alkoholgehalt der Weine wird durch den Kahmpilz und den Essigpilz verringert; auch durch Oxydation zu Aldehyd und Essigsäure und durch die Bildung von Estern nichtflüch-

---

[1]) C. Schmitt, Die Weine des Herzogl. Nassauischen Kabinetskellers. Wiesbaden 1892. S. 45.

[2]) M. Barth, Forschungsber. über Lebensm. 1896, **3**, 30.

[3]) W. Fresenius, Zeitschr. anal. Chemie 1897, **36**, 122.

[4]) W. Fresenius, Forschungsber. über Lebensmittel 1896, **3**, 370.

tiger und flüchtiger Säuren geht ein Theil des Alkohols als solcher verloren. Beim Lagern der Weine vermindert sich der Alkoholgehalt durch Verdunstung; sehr alte Weine enthalten daher wenig Alkohol.

Nach § 3 Nr. 1 des Weingesetzes darf deutschen Weinen bei der Kellerbehandlung höchstens 1 Raumtheil Alkohol auf 100 Raumtheile Wein zugezetzt werden.

Der Alkoholgehalt steht zu anderen Weinbestandtheilen in gewissen Beziehungen, die man zur Beurtheilung der Weine heranziehen kann. Ein niedriger Alkoholgehalt fällt meist mit einem hohen Säuregehalt zusammen und umgekehrt; beides sind Folgen schlechter Reife der Trauben. Ausnahmen hiervon kommen vor.

Das Verhältniss von Alkohol zu Glycerin wurde schon vorher (Nr. 4) erwähnt. Die frühere Annahme, dass in Naturweinen auf 100 Theile Alkohol mindestens 7 Theile Glycerin kommen, lässt sich nicht mehr allgemein aufrecht erhalten, da schon recht häufig auf 100 Theile Alkohol nur 6 oder gar 5 Theile Glycerin beobachtet wurden[1]). Es ist anzunehmen, dass bei der Vergährung gallisirter Weine und Moste in Folge der Verdünnung mit Wasser noch weniger Glycerin entsteht; auch dürfte die Verwendung von Reinhefen nicht ohne Bedeutung für die Glycerinbildung sein.

Weiter ist zu berücksichtigen, dass deutschen Weinen 1 Volumprocent Alkohol zugesetzt werden darf, wodurch das ursprüngliche Alkohol-Glycerin-Verhältniss geändert sein kann. Ein Alkoholzusatz wird daher nicht in allen Fällen nachweisbar sein.

13. Gallisirter (mit Wasser und Zucker versetzter) Wein.

Nach § 3, Nr. 4 des Weingesetzes vom 20. April 1892 ist der Zusatz von technisch reinem Rohr-, Rüben- oder Invertzucker, technisch reinem Stärkezucker, auch in wässeriger Lösung, erlaubt, jedoch darf durch den Zusatz wässeriger Zuckerlösung der Gehalt des Weines an Extraktstoffen und Mineralbestandtheilen nicht unter die bei ungezuckertem Weine des Weinbaugebietes, dem der Wein nach seiner Benennung entsprechen soll, in der Regel beobachteten Grenzen herabgesetzt werden. Durch § 11 unter b) des Weingesetzes ist der Bundesrath ermächtigt worden, die Grenzen festzustellen, welche für die Herabsetzung des Gehaltes an Extraktstoffen und Mineralbestandtheilen im Falle des § 3, Nr. 4 maassgebend sein sollen. Auf Grund dieser Ermächtigung hat der Bundesrath durch Bekanntmachung vom 29. April 1892 die Grenzen folgendermaassen festgesetzt: Bei Wein, welcher nach

---

[1]) Vergl. z. B. die Weinstatistik, insbesondere vom Jahre 1892, ferner P. Kulisch, Forschungsber. 1894, 1, 280, 311 und 361.

seiner Benennung einem inländischen Weinbaugebiete entsprechen soll, darf durch den Zusatz wässeriger Zuckerlösung

a) der Gesammtgehalt an Extraktstoffen nicht unter 1,5 g, der nach Abzug der nichtflüchtigen Säuren verbleibende Extraktgehalt nicht unter 1,1 g, der nach Abzug der freien Säuren verbleibende Extraktgehalt nicht unter 1 g,

b) der Gehalt an Mineralbestandtheilen nicht unter 0,14 g in einer Menge von 100 ccm Wein herabgesetzt werden.

Durch § 7, Nr. 2 des Weingesetzes wird derjenige mit Strafe bedroht, der wissentlich Wein, welcher einen Zusatz der im § 3, Nr. 4 bezeichneten Art (Zucker bezw. wässerige Zuckerlösung) erhalten hat, unter Bezeichnungen feilhält oder verkauft, welche die Annahme hervorzurufen geeignet sind, dass ein derartiger Zusatz nicht gemacht ist.

Für den Verkehr mit gallisirtem Weine ergiebt sich nach dem Weingesetze vom 20. April 1892 folgende Rechtslage:

1. Gallisirter Wein, dessen Gehalt an Extraktstoffen, Mineralbestandtheilen u. s. w. sich innerhalb der in der Bekanntmachung vom 29. April 1892 angegebenen Grenzen hält, gilt als unverfälscht, er kann daher ohne unterscheidenden Zusatz unter den für Wein üblichen Bezeichnungen feilgehalten und verkauft werden.

2. Das vorsätzliche Verkaufen und Feilhalten von gallisirtem Wein unter Bezeichnungen, welche die Annahme zu erwecken geeignet sind, der Wein sei nicht gallisirt, ist verboten.

3. Gallisirter Wein, bei welchem die vorgeschriebenen Grenzen bezüglich des Extraktes, der Mineralbestandtheile u. s. w. nicht eingehalten sind, gilt als verfälscht im Sinne des § 10 des Nahrungsmittelgesetzes; demgemäss ist die Herstellung eines solchen Getränkes in der Absicht, es demnächst als Wein ohne Kennzeichnung der Zuckerung in den Verkehr zu bringen, sowie der Verkauf desselben unter Verschweigung der Zuckerung strafbar.

4. Wein, der einen Zusatz von Zuckerwasser nicht erhalten hat, kann unter den für Wein üblichen Bezeichnungen auch dann feilgehalten und verkauft werden, wenn sein Gehalt an Extrakt u. s. w. die vorgeschriebenen Grenzen nicht erreicht.

Unter „Extrakt (Gesammtgehalt an Extraktstoffen)“ im Sinne der oben genannten Bekanntmachung ist der Extraktgehalt völlig vergohrener Weine entstanden. Ausgegohrene Weine enthalten stets noch kleine Mengen Zucker bezw. Fehling'sche Lösung reducirende Substanzen, die deutschen Weine aber nicht mehr als 0,1 g in 100 ccm. Enthält ein Wein weniger als 0,1 g Zucker in 100 ccm, so zählt man den Zucker dem Extrakt zu; enthält er mehr als 0,1 g Zucker in 100 ccm, so rechnet man doch nur 0,1 g Zucker zu dem Extrakt.

Die officiellen Grenzzahlen sind nur als vorläufige gedacht. Hinsichtlich ihrer allgemeinen Gültigkeit in Bezug auf unversetzte Naturweine ist auf Grund der Ergebnisse der Weinstatistik und anderer Weinuntersuchungen Folgendes zu bemerken:

a) Der Extraktgehalt geht nur selten unter 1,5 g in 100 ccm, meist ist er wesentlich höher. Rothweine sind in Folge des Vergährens auf den Trestern gewöhnlich extraktreicher als die Weissweine. Die „Kommission für Weinstatistik" fasste in Bezug auf den Extraktgehalt der Weine folgende Beschlüsse[1]): „1. Ein Weisswein, welcher weniger als 4 ‰ Gesammtsäure, einschliesslich höchstens 0,6 ‰ flüchtiger Säure, also weniger als 3,25 ‰ nichtflüchtige Säure enthält, darf nicht weniger als 1,7 g Extrakt in 100 ccm Wein enthalten. 2. Hinsichtlich der Rothweine erscheint die Extraktgrenze mit 1,5 g in 100 ccm, resp. die Grenze für den nach Abzug der Gesammtsäure verbleibenden Extraktrest mit 1 g in 100 ccm zu niedrig, statt dessen wäre zu setzen 1,6 g Extrakt und 1,1 g Extraktrest."

Ueber sehr extraktarme italienische Weine berichtete G. Paris[2]).

b) Der Extraktgehalt nach Abzug der nichtflüchtigen Säuren ist auch meist höher als 1,1 g in 100 ccm, doch sind niedrigere Werthe immerhin häufiger als bei dem Gesammtgehalte an Extraktstoffen.

c) Der Extraktgehalt nach Abzug der freien Säuren ist in der Regel höher als 1,0 g in 100 ccm, doch sind Abweichungen nicht allzu selten; meist liegen besondere Gründe (starkes Auftreten der Blattfallkrankheit, mangelhafte Reife der Trauben u. s w.) für diese Anomalie vor. Auch bei Gegenwart erheblicher Mengen flüchtiger Säuren (Essigsäure) kann der Extraktrest kleiner als 1 g in 100 ccm werden, da die Essigsäure, die unabhängig von der Zusammensetzung des ursprünglichen Mostes aus dem Alkohol entsteht, die Gesammtsäure des Weines bedeutend erhöhen kann.

d) Der Gehalt an Mineralbestandtheilen ist sehr häufig niedriger als 0,14 g in 100 ccm gefunden worden. In einzelnen Weinbaugebieten, namentlich dem der Mosel, war in manchen Jahren, z. B. 1892, der Aschengehalt der Weine sogar in der Regel unter der festgesetzten Grenze; selbst der Mittelwerth der Aschenzahlen lag unter 0,14 g in 100 ccm. Man nimmt an, dass die Aschenarmuth mancher Jahrgänge mit der Trockenheit des Sommers und Herbstes zusammenhänge. Oft ist der Aschengehalt der Weine gleich dem zehnten Theile des Gesammtextraktes, doch kommen Abweichungen hiervon öfter vor.

---

[1]) Zeitschr. anal. Chemie 1894, **33**, 629.

[2]) Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genussm. 1898, **1**, 816.

Erkennung gallisirter Weine.

Falls zum Gallisiren stark salpetersäurehaltiges Wasser verwendet wurde, kann der Salpetersäuregehalt des Weines als Merkmal des Gallisirens dienen; geringe Mengen Salpetersäure können auch durch Ausspülen der Fässer mit nitrathaltigem Wasser in den Wein gelangen[1]). Die Salpetersäure im Wein nimmt allmählich ab und verschwindet schliesslich ganz[2]), so dass selbst bei Zusatz stark nitrathaltigen Wassers dieses Verfahren schliesslich im Stiche lässt.

Wenn man die Gemarkung, die Lage und den Jahrgang kennt, denen ein Wein entstammt oder entstammen soll, so ist es häufig möglich, durch den Vergleich der Zusammensetzung des zu untersuchenden Weines mit der Zusammensetzung reiner Weine derselben Gemarkung, Lage und desselben Jahrgangs nachzuweisen, ob ein Wasserzusatz stattgefunden hat oder nicht. Die Weinstatistik für Deutschland bietet hierfür ein werthvolles, einwandfreies Vergleichsmaterial.

Ein neuer Weg zur Erkennung zu stark gallisirter Weine ist von W. Möslinger[3]) eingeschlagen worden. Der Säurerest, d. h. der Säuregehalt des Weines nach Abzug der auf Weinsteinsäure umgerechneten flüchtigen Säuren und nach Abzug des saueren Antheiles der Weinsteinsäure, d. h. der gesammten freien Weinsteinsäure und der Hälfte der halbgebundenen Weinsteinsäure, soll bei Weinen mit weniger als 1,70 g Extrakt in 100 ccm nicht weniger als 0,28 g in 100 ccm betragen. Vernünftig gallisirte Weine sollen ebenso wie reine Naturweine fast stets einen Säurerest von mehr als 0,28 g in 100 ccm haben, dagegen soll er bei übermässig verlängerten Weinen, ebenso bei Tresterund Rosinenweinen unter diese Grenze sinken. Durch Zusatz von Weinsäure wird wohl die Gesammtsäure, nicht aber der Säurerest erhöht. Die einzige Säure, die zur künstlichen Erhöhung des Säurerestes praktisch verwendet werden könnte, ist die Citronensäure; von deren Abwesenheit muss man sich daher stets überzeugen. Nach P. Kulisch[4]) giebt es auch übermässig gewässerte Weine, deren Säurerest grösser als 0,28 g in 100 ccm ist.

Noch schwieriger als das Gallisiren ist in vielen Fällen der Zusatz von Zucker (ohne Wasser) nachweisbar. Durch den Zuckerzusatz wird

---

[1]) E. Egger, Arch. Hyg. 1884, **2**, 373; E. Pollak, Chem.-Ztg. 1887, **11**, 1465 und 1623.

[2]) J. Herz, Repert. anal. Chemie 1886, **6**, 360; E. Borgmann, Zeitschr. analyt. Chemie 1888, **27**, 184; W. Seifert, Oesterr. Chem.-Ztg. 1898, **1**, 285.

[3]) Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genussm. 1899, **2**, 93.

[4]) Jahresbericht der Kgl. Lehranstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau zu Geisenheim a. Rh. für 1898/99, S. 97.

der Alkohol- und Glyceringehalt einseitig erhöht, doch ist es oft nicht leicht, hieraus einen sicheren Schluss zu ziehen.

14. Tresterwein (petiotisirter Wein).

Die Tresterweine und die damit vermischten Weine (die petiotisirten Weine) müssen nach § 4 des Weingesetzes beim Verkauf entsprechend gekennzeichnet, z. B. als „Tresterweine" bezeichnet werden. Die Tresterweine sind in Folge ihrer Herstellungsweise (Vergährung von Zuckerlösungen über den Trestern) meist arm an Extraktstoffen, freien Säuren und Stickstoff, aber reich an Gerbstoff und oft auch an Mineralbestandtheilen, namentlich an Kali und Kalk, jedoch arm an Phosphorsäure; sie neigen meist zum Essigstich.

Zur Erkennung von Tresterweinen wird in erster Linie der relativ hohe Gerbstoffgehalt herangezogen. Dazu ist zu bemerken, dass man durch starkes Schönen mit leim- oder eiweissartigen Schönungsmitteln einen grossen Theil des Gerbstoffes der Tresterweine entfernen kann. Der Gerbstoffgehalt der weissen Traubenweine ist mitunter nicht unerheblich, nämlich dann, wenn der Most längere Zeit mit den Trestern in Berührung geblieben und auf ihnen theilweise vergohren ist; in diesem Falle ist aber auch der Extraktgehalt des Weines verhältnissmässig hoch, da der gährende Most den Trestern bei längerer Berührung mehr Extraktbestandtheile zu entziehen vermag. Ferner kann der Gerbstoffgehalt durch einen zu grossen Tanninzusatz beim Schönen, der durch das Schönungsmittel nicht ganz ausgefällt wird, erhöht werden. Aus einem hohen Gerbstoffgehalte allein darf daher nicht auf einen Verschnitt mit Tresterwein geschlossen werden; vielmehr müssen hierzu auch die anderen oben mitgetheilten Anhaltspunkte herangezogen werden[1]).

Von M. Barth[2]) ist neuerdings festgestellt worden, dass der aus den Trestern stammende Theil des Extraktes bei mit Trestern vergohrenen Weinen mindestens das Fünffache des vorhandenen Gerbstoffgehaltes beträgt; Weine, die nach Abzug der fünffachen Menge des Gerbstoffgehaltes vom Gesammtextrakte weniger als 1,5 g Extraktrest in 100 ccm zeigen, sind nach Barth Tresterweine oder Verschnitte von Wein mit Tresterweinen oder übermässig verlängerte, über Trestern angegohrene Weine.

Auch bei Tresterweinen soll der Möslinger'sche Extraktrest (siehe vorher) in der Regel weniger als 0,28 g in 100 ccm betragen.

[1]) Vergl. über den Nachweis von Tresterwein J. Stern, Zeitschr. Nahrungsm.-Unters. u. Hyg. 1893, 7, 409; E. Späth, Zeitschr. angew. Chemie 1896, 721; W. Fresenius und L. Grünhut, Zeitschr. anal. Chemie 1899, 38.

[2]) Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genussm. 1899, 2, 103.

15. Hefenwein.

Die Hefenweine, die nach § 4 des Weingesetzes im Handel als solche bezeichnet werden müssen, enthalten in der Regel wenig Extrakt und Säure, dagegen oft viel Mineralbestandtheile.

16. Rosinenwein.

Die Herstellung von Wein unter Verwendung von Rosinen oder Korinthen ist nach § 4, Nr. 3 des Weingesetzes als Verfälschung des Weines anzusehen, d. h. der Rosinenwein darf nur unter Deklaration verkauft werden; der blosse Zusatz von Rosinen zu Most oder Wein ist dagegen bei Weinen, die als Dessertweine (Süd-, Süssweine) ausländischen Ursprungs in den Verkehr kommen, gestattet. Der rationell hergestellte Rosinenwein kann nach dem bisherigen Stande der Forschung durch die chemische Analyse kaum von Wein aus frischen Trauben unterschieden werden. Er lässt sich oft durch seinen eigenthümlichen Geschmack erkennen; meist ist er reich an flüchtigen Säuren.

17. Zusatz von Saccharin und anderen künstlichen Süssstoffen zum Weine.

Der Zusatz von Saccharin und anderen künstlichen Süssstoffen, von denen vorläufig nur noch das Dulcin in Frage kommt, zum Weine ist nach § 4, Nr. 3 des Weingesetzes nur gegen Deklaration zulässig; nach § 6 desselben Gesetzes gilt dies auch für Schaumweine und Obstweine, einschliesslich der Beerenweine. Diese Vorschrift ist durch das Reichsgesetz vom 6. Juli 1898, betreffend den Verkehr mit künstlichen Süssstoffen, noch verschärft worden; nach § 3 dieses Gesetzes ist der Zusatz solcher Stoffe zu Wein und weinähnlichen Getränken überhaupt verboten, also auch nicht gegen Deklaration zulässig.

18. Zusatz von Säuren oder säurehaltigen Körpern zum Weine.

Nach § 4, Nr. 4 des Weingesetzes ist der Zusatz von Säuren und säurehaltigen Körpern zum Weine bezw. die Verwendung dieser Stoffe bei der Herstellung von Wein nur gegen Deklaration gestattet.

a) Gesammtsäure.

Der Gehalt der Weine an Gesammtsäure ist in erster Linie von dem Reifegrade der Trauben abhängig; je reifer die Trauben sind, desto ärmer pflegen sie und auch der daraus gewonnene Wein an Säuren zu sein. Der Most ist stets erheblich reicher an Säuren als der daraus entstehende Wein, da bei der Gährung ein Theil des Weinsteines abgeschieden wird und auf andere Weise ein Theil der Säuren verschwindet. Bei dem Lagern und der Kellerbehandlung wird der Säuregehalt des

Weines noch weiter erheblich vermindert. Der Gehalt der reinen Weine an Gesammtsäure schwankt innerhalb weiter Grenzen, im Allgemeinen zwischen 0,4 und 1,5 g in 100 ccm; man hat aber auch Weine beobachtet, die nur 0,30 g, und solche die mehr als 1,70 g Gesammtsäure, als Weinsteinsäure berechnet, in 100 ccm enthielten.

Weine, die einen natürlichen geringen Säuregehalt haben, pflegen meist einen verhältnissmässig hohen Gehalt an neutralen Extraktstoffen zu besitzen. Die „Kommission zur Bearbeitung einer Weinstatistik für Deutschland" verlangt daher von Weissweinen mit weniger als 0,4 g Gesammtsäure, einschliesslich höchstens 0,06 g flüchtigen Säuren, d. h. mit weniger als 0,325 g nichtflüchtigen Säuren, einen Extraktgehalt von mindestens 1,7 g in 100 ccm[1]).

b) Freie Weinsteinsäure.

Unversetze Weine aus reifen Trauben enthalten häufig keine freie Weinsteinsäure. Wenn durch starkes Schwefeln grössere Mengen von Schwefelsäure in den Wein kommen, kann diese aus dem Weinstein Weinsteinsäure freimachen. Weine aus unreifen Trauben enthalten meist freie Weinsteinsäure. Die künstliche Erhöhung der Säure im Weine wird gewöhnlich durch Zusatz der billigen Weinsteinsäure bewirkt; dieselbe kann in dem Weine unverändert bleiben, sie wird aber häufig in das Kali- bezw. Kalksalz umgewandelt. Durch das Entsäuern des Weines mit gefälltem kohlensaurem Kalk, das nach § 3, Nr. 3 des Weingesetzes zulässig ist, sowie mit Kaliumkarbonat wird zuerst die etwa vorhandene freie Weinsteinsäure in saure Salze übergeführt. In Weinen mit nicht mehr als 0,8 g Gesammtsäure in 100 ccm soll die freie Weinsteinsäure in der Regel nicht mehr als $^1/_6$ bis $^1/_5$ der gesammten nichtflüchtigen Säuren ausmachen; in Weinen mit mehr als 0,8 g Gesammtsäure in 100 ccm soll der Gehalt an Weinsteinsäure oft höher sein[2]). Abweichungen hiervon kommen häufig vor.

c) Weinstein.

Der Weinsteingehalt der Weine schwankt innerhalb weiter Grenzen. Unter sonst gleichen Umständen ist der Weinsteingehalt eines Weines um so geringer, je niedriger die Temperatur, je höher der Alkoholgehalt uud je weniger sauer der Wein ist. Beim Entsäuern des Weines mit

[1]) Zeitschr. anal. Chemie 1894, **33**, 629.

[2]) Bericht über die beim internationalen land- und forstwirthschaftlichen Kongresse in Wien (2. bis 6. September 1890) in der Sektion V c für land- und forstwirthschaftliches Untersuchungswesen, Gruppe C: Wein, gefassten Beschlüsse. Im Auftrage des Kongress-Komités erstattet von B. Haas, Zeitschr. Nahrungsm.-Unters. u. Hyg. 1890, **4**, 258.

kohlensaurem Kalk wird der Weinstein mehr oder weniger in weinsteinsauren Kalk verwandelt, der sich grösstentheils abscheidet; durch starken Zusatz von kohlensaurem Kalk zum Weine kann der Weinstein fast ganz zum Verschwinden gebracht werden, sodass es unverfälschte Weine geben kann, die fast frei von Weinstein sind. Auch durch gewisse Weinkrankheiten, namentlich das „Umschlagen", kann der Weinstein völlig zerstört werden; durch das Gypsen und Phosphatiren des Weines wird er erheblich vermindert.

d) Aepfelsäure und Bernsteinsäure.

Die Aepfelsäure ist in jedem Weine reichlich vorhanden; die Bernsteinsäure ist als normales Gährungsprodukt ein konstanter Bestandtheil der Weine, ihre Menge ist aber gering. Zuverlässige Zahlenwerthe sind bezüglich dieser Säuren nur wenig bekannt. Ein künstlicher Zusatz derselben zum Wein findet wegen ihres hohen Preises kaum statt.

e) Citronensäure.

Citronensäure kommt im natürlichen Weine gar nicht oder nur in sehr kleinen Mengen vor. Anwesenheit grösserer Mengen beweist einen Zusatz von reiner Citronensäure oder Citronensäure enthaltenden Materialien, z. B. Tamarindenmus.

f) Nachweis eines Zusatzes von Obstwein[1]).

Unter den in § 4, Nr. 4 des Weingesetzes genannten „säurehaltigen Körpern" sind in erster Linie die Obstweine, hauptsächlich Aepfel- und Birnenwein, zu verstehen. Diese Obstweine unterscheiden sich in reinem Zustande von dem Traubenweine in der chemischen Zusammensetzung nicht unerheblich; der wichtigste Unterschied ist der, dass die Obstweine nur wenig oder gar keine Weinsteinsäure und weinsteinsaure Salze enthalten. Alle übrigen Unterschiede sind nur graduell; z. B. hat der Apfelwein in der Regel weniger Alkohol, weniger Säuren, mehr säurefreien Extrakt (sog. Extraktrest) und mehr Mineralbestandtheile als die Traubenweine. Sobald Verschnitte von Traubenweinen mit Obstweinen vorliegen, verschwinden diese Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung so weit, dass die Mengen der einzelnen Bestandtheile in die Grenzen fallen, die man auch bei reinen Naturweinen beobachtet hat. Selbst der Weinsteingehalt ist hier nicht mehr maassgebend. Durch die Geschmacksprobe lässt sich ein Zusatz von Obstwein zum Traubenwein häufig nachweisen.

---

[1]) Vergl. hierüber insbesondere P. Kulisch, Landwirthschaftl. Jahrb. 1890, **19**, 83 und W. Seifert, Zeitschr. Nahrungsm.-Unters. u. Hyg. 1892, **6**, 120.

Nach F. F. Mayer[1]) scheiden bei Zusatz von Ammoniak die Traubenweine Ammonium-Magnesiumphosphat, die Obstweine Calciumphosphat aus, die sich durch ihre Krystallform unterscheiden; für Mischungen von Obst- und Traubenwein ist das Verfahren nach J. Formánek und O. Laxa[2]) unsicher. K. Portele[3]) empfiehlt die Prüfung der Trübungen des Weins, wenn möglich auch des Gelägers; dieses enthält die charakteristischen Stärkekörner der Aepfel u. s. w.

19. Zusatz von Bouquetstoffen zum Wein.

Ein solcher lässt sich in der Regel auf chemischem Wege nicht feststellen; er ist nach § 4 des Weingesetzes deklarationspflichtig.

20. Zusatz von Gummi, Dextrin und anderen, den Extraktgehalt der Weine erhöhenden Körpern zum Weine.

§ 4, Nr. 5 des Weingesetzes stellt den Zusatz von Gummi und anderen Körpern, durch welche der Extraktgehalt der Weine erhöht wird, unter Deklaration; ausgenommen hiervon sind die bei der anerkannten Kellerbehandlung in kleinen Mengen in den Wein gelangenden Stoffe, nämlich mechanisch wirkende Klärmittel, wie Eiweiss, Gelatine, Hausenblase u. s. w., ferner Kochsalz und Tannin und die bei der Vergährung des dem Weine zugesetzten Zuckers entstehenden Extraktstoffe (Glycerin, Bernsteinsäure).

B. Beurtheilung des Weines ausserhalb des Rahmens des Weingesetzes vom 20. April 1892.

Für die Beurtheilung der im Weingesetze nicht genannten Zusätze, Manipulationen u. s. w. ist das Nahrungsmittelgesetz vom 14. Mai 1879 maassgebend.

21. Flüchtige Säuren.

Normale deutsche Weissweine enthalten nur kleine Mengen flüchtiger Säuren, Rothweine zu Folge ihrer Darstellung meist mehr. Südländische Weine sowie Süssweine sind in der Regel reich an flüchtigen Säuren[4]). Grosse Mengen flüchtiger Säuren entstehen im Wein bei dem

[1]) Zeitschr. anal. Chemie 1872, **11**, 337.

[2]) Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genussm. 1899, **2**, 401; vergl. auch W. Seifert, Oesterr. Chem.-Ztg. 1898, **1**, 265.

[3]) Zeitschr. landw. Versuchswesen Oesterr. 1898, **1**, 241.

[4]) Vergl. W. Fresenius, Zeitschr. anal. Chemie 1897, **36**, 118; Forschungsber. über Lebensm. 1894, **1**, 453; A. Bornträger und G. Paris, Chem.-Ztg. 1898, **22**, 172; X. Rocques und G. Sallier, Annal. chim. analyt. 1898. **3**. 222.

durch den Essigpilz (Mycoderma aceti) hervorgerufenen Essigstich und bei anderen Weinkrankheiten. Der Essigstich macht sich bei gleichem Gehalt der Weine an flüchtigen Säuren um so weniger bemerkbar, je mehr Extrakt und Asche der Wein enthält, je höher die Alkalität der Asche ist und je mehr diese Alkalität die Acidität der im Weine vorhandenen Weinsteinsäure übertrifft[1]).

In Abänderung der früher üblichen Beurtheilungsnormen fasste die freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie im Jahre 1897 auf Vorschlag von W. Möslinger folgende auf deutsche Weine bezüglichen Beschlüsse[1]):

„a) Das erste jugendliche Stadium des Weines ausgenommen, sollen deutsche Weissweine hinsichtlich der flüchtigen Säure als normal gelten, wenn sie nicht mehr als 0,09, deutsche Rothweine, wenn sie nicht mehr als 0,12 g flüchtige Säure in 100 ccm aufweisen.

b) Als nicht mehr normal, aber noch nicht zu beanstanden sollen deutsche Weissweine gelten, welche zwar über 0,09, aber nicht über 0,12, deutsche Rothweine, die zwar über 0,12, aber nicht über 0,16 g flüchtige Säure in 100 ccm enthalten.

c) Deutsche Weissweine, die über 0,12 und deutsche Rothweine, die über 0,16 g flüchtige Säure in 100 ccm enthalten, stellen keine normale Handelswaare vor, sind gutachtlich in dieser Weise zu bezeichnen und zu beanstanden, auch dann, wenn die Kostprobe nichts Auffälliges ergiebt.

d) Ein Weisswein oder Rothwein ist dann als „verdorben" im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes anzusehen, wenn bei einem Gehalte von über 0,12 bezw. 0,16 g flüchtiger Säure in 100 ccm auch die Kostprobe ganz zweifellos und überzeugend das Verdorbensein erweist.

e) Deutsche Edelweine und Weine, die länger als 10 Jahre im Fasse gelagert haben, werden von den Bestimmungen in a, b und c nicht getroffen. Die Beurtheilung derselben nach ihrem Gehalte an flüchtiger Säure hat unter Berücksichtigung der besonderen, von Fall zu Fall verschiedenen Verhältnisse zu geschehen."

Die Beanstandung eines Weines wegen eines zu hohen Gehaltes an flüchtigen Säuren erfolgt auf Grund des § 10, Nr. 2 und § 11 des Nahrungsmittelgesetzes vom 14. Mai 1879, der das Verdorbensein des Weines zur Voraussetzung hat. Man muss daher feststellen, ob ein Wein durch Essigstich wirklich verdorben und ungeniessbar geworden ist, und dies lässt sich nur durch die Geschmacksprobe feststellen; die Bestimmung der flüchtigen Säuren ist nur als ein weiteres Beweismoment oder als Bestätigung des Befundes der Geschmacksprobe anzusehen.

---

[1]) W. Möslinger, Forschungsber. über Lebensm. 1897, 4, 339.

22. Fremde Pflanzenfarbstoffe (ausser dem Kermesbeerfarbstoff).

Fremde Pflanzenfarbstoffe (ausser dem Kermesbeerfarbstoffe) sind durch das Weingesetz nicht ausdrücklich verboten worden.

23. Schweflige Säure.

Wiederholt sind Grenzzahlen für den zulässigen Gehalt des Weines an schwefliger Säure aufgestellt worden: von der medicinischen Fakultät der Universität Wien und dem Verein schweizer. analyt. Chemiker 8 mg (SO_2) im Liter, von der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie 80 mg im Liter, von der Königl. serbischen Regierung 20 mg im Liter, von dem ungarischen Landes-Sanitätsrath 30 mg im Liter. Wesentlich verändert wurden diese Verhältnisse durch die Feststellung, dass die schweflige Säure grösstentheils in organischer Bindung im Weine enthalten ist und in diesem Zustande viel weniger gesundheitsschädlich sein soll. Auf Grund dieser Beobachtungen setzten die schweizerischen analytischen Chemiker die Grenzzahl für die freie schweflige Säure auf 20 mg und für die gebundene auf 200 mg im Liter fest. Eine Beanstandung eines Weines in Folge seines Gehaltes an schwefliger Säure kann nur aus § 12, Nr. 1 und § 14 des Nahrungsmittelgesetzes vom 14. Mai 1879 erfolgen, also nur, wenn eine gesundheitsschädliche Beschaffenheit des Weines vorliegt. Dies ist von Fall zu Fall durch ärztliche Sachverständige zu entscheiden.

24. Chlor bezw. Kochsalz.

Der Chlorgehalt normaler Weine ist sehr gering, 0,001 bis 0,009 g in 100 ccm. In Weinen, die auf sehr kochsalzreichen Böden gewachsen sind, sind erheblich grössere Mengen Chlor; Fr. Turié[1]) und E. Bonjean[2]) haben darin bis zu mehr als 0,45 g Chlor in 100 ccm gefunden. Chlorverbindungen können in den Wein gelangen: durch Verwendung eines kochsalzhaltigen Schönungsmittels, beim „Entgypsen“ mit Chlorbaryum oder Chlorstrontium, durch Gallisiren mit chlorreichem Brunnenwasser und durch direkten Zusatz von Kochsalz zur Erhöhung des Aschengehaltes.

Eine gesetzliche Grenzzahl für den Kochsalzgehalt der Weine besteht zur Zeit im Deutschen Reiche nicht. Von einem gewöhnlichen Weine mit abnorm hohem Kochsalzgehalte muss man indessen einen Gesammtaschengehalt fordern, der die niedrigste zulässige Menge (0,14 g in 100 ccm) um einen entsprechenden Betrag übersteigt.

---

[1]) Journ. pharm. chim. [5]. 1894, **30**, 151.

[2]) Compt. rend. 1898, **126**, 1275.

25. Phosphorsäure.

Der Phosphorsäuregehalt der Weine schwankt innerhalb weiter Grenzen (0,004 bis 0,09 g in 100 ccm); Rothweine enthalten oft mehr Phosphorsäure als Weissweine. Die phosphatirten (an Stelle von Gyps mit Calciumphosphat behandelten) Weine sind reich an Phosphaten. Die Phosphorsäure hat nur für die Beurtheilung der Süssweine eine Bedeutung.

26. Milchsäure.

Erhebliche Mengen Milchsäure finden sich nur in kranken Weinen.

27. Mannit.

Mannit kommt in normalen Weinen nicht vor, er findet sich aber in kleinen Mengen in Weinen, die „zäh" oder „lang" geworden sind; er ist ein Erzeugniss der schleimigen Gährung, bei der ein Theil des Zuckers in Mannit verwandelt wird. Insbesondere in algerischen Weinen ist in Folge einer fehlerhaften Gährung häufig eine beträchtliche Menge Mannit enthalten. Solche Weine sind nicht verfälscht, aber krank, nur wenig haltbar und verderben leicht.

28. Abrastol, Fluorverbindungen und sonstige im Weingesetze nicht genannte Konservirungsmittel.

Für die Beurtheilung des Zusatzes von Konservirungsmitteln zum Weine, die im Weingesetze nicht ausdrücklich aufgeführt sind, ist das Nahrungsmittelgesetz vom 14. Mai 1879 maassgebend.

29. Stickstoff.

Der Stickstoffgehalt der Weine beträgt nach L. Weigert[1]) gewöhnlich 0,007 bis 0,09 g in 100 ccm; diese Grenzzahlen werden indessen mitunter sowohl überschritten als auch unterschritten. Tresterweine sind meist arm, Hefenweine und namentlich Hefenpressweine oft sehr reich an Stickstoff. Sehr hohen Stickstoffgehalt (mehr als 0,08 g in 100 ccm) findet man meist nur in feineren, extraktreichen Weinen. Dadurch, dass eiweissartige Schönungsmittel (Gelatine, Eiweiss, Hausenblase) im Weine gelöst bleiben, kann der Stickstoffgehalt desselben erhöht werden.

30. Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoffgehalt eines Weines kann verursacht sein durch den Schwefelgehalt des Bodens, durch die Düngung, durch die Gegenwart von Schwefel im gährenden Moste (vom Schwefeln der Trauben

[1]) Mittheil. Versuchsstation Klosterneuburg 1888, Heft 5, 87.

gegen Oïdium Tuckari herrührend), durch eine Zersetzung der Hefe und andere Zufälle. Er verleiht den Weinen den sog. Böcksergeruch und -geschmack. Da es leicht ist, einen solchen Wein von Schwefelwasserstoff zu befreien und wieder geniessbar zu machen (durch wiederholtes Abziehen oder Schwefeln), so giebt ein Schwefelwasserstoffgehalt im Allgemeinen nur insoweit Veranlassung zur Beanstandung eines Weines, als darauf hinzuwirken ist, dass er so lange dem Genusse entzogen wird, als er schwefelwasserstoffhaltig ist.

31. Kalk.

Der Kalkgehalt der Weine unterliegt sehr grossen Schwankungen; er beträgt etwa 0,003 bis 0,05 g in 100 ccm Wein. Durch Entsäuern mit kohlensaurem Kalk kann der Kalkgehalt des Weines erhöht werden.

32. Kali.

Unter den Mineralbestandtheilen sowohl des Mostes als auch des Weines überwiegt das Kali stets ganz erheblich. Durch das Gypsen, das Phosphatiren und das Entsäuern des Weines mit kohlensaurem Kali wird der Kaligehalt mehr oder weniger, oft sehr stark erhöht. Der Kaligehalt normaler Weine schwankt etwa zwischen 0,02 und 0,21 g in 100 ccm.

33. Natron.

Im Gegensatz zum Kali ist der Natrongehalt der Weine stets gering; er beträgt etwa 0,002 bis 0,015 g in 100 ccm. Durch Zusatz von Kochsalz zu dem Weine wird er erhöht.

C. Beurtheilung der Süssweine.

Man hat nichtkoncentrirte und koncentrirte Süssweine zu unterscheiden. Erstere werden durch Zusatz von Alkohol zu unvergohrenem oder nur schwach angegohrenem Most, wodurch die Gährung unterdrückt (der Most stumm gemacht) wird, oder durch Zusatz von Zucker zu vergohrenem Wein hergestellt. Die koncentrirten Süssweine werden aus Trockenbeeren (Rosinen) oder aus koncentrirtem (eingekochtem oder im Vakuum eingedicktem) Most hergestellt; die Trockenbeeren werden entweder für sich ausgepresst (man lässt auch den Saft freiwillig ausfliessen) und vergohren oder mit gewöhnlichem Wein oder Most ausgezogen.

Je nach der Herstellungsweise ist die Zusammensetzung der Süssweine sehr verschieden. Die koncentrirten Süssweine enthalten neben Zucker auch die anderen nicht vergährbaren Extraktstoffe sowie die Mineralstoffe in weit grösserer Menge als die gewöhnlichen Weine;

namentlich sind sie durch einen höheren Phosphorsäuregehalt ausgezeichnet. Die nicht koncentrirten Süssweine zeigen dieses Verhalten nicht, sie kommen vielmehr in ihrer Zusammensetzung, abgesehen von dem Zucker- und Alkoholgehalte, den gewöhnlichen Weinen nahe. Die durch Alkoholisiren von Most hergestellten Süssweine enthalten, da eine Gährung fast nicht stattgefunden hat, nur wenig Glycerin; die durch Zusatz von Zucker zu vergohrenem Wein hergestellten Süssweine enthalten einen dem durch Gährung entstandenen Alkoholgehalte entsprechenden Glyceringehalt. Nicht selten findet bei der Herstellung solcher Süssweine gleichzeitig Zucker- und Alkoholzusatz statt.

Bei der Untersuchung der Süssweine kommt es darauf an, die eigentlichen koncentrirten Süssweine von den nicht koncentrirten minderwerthigen zu unterscheiden und gegebenenfalls den Grad der Koncentration zu ermitteln. Die Merkmale des koncentrirten Süssweines sind oben bereits genannt: hoher, zuckerfreier Extrakt- und Aschengehalt, insbesondere auch hoher Phosphorsäuregehalt. Bereits im Jahre 1886 hat die freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie Beschlüsse in Bezug auf den zu fordernden Gehalt der Süssweine an zuckerfreiem Extrakt und Phosphorsäure gefasst[1]); der damals festgesetzte Grenzwerth für den zuckerfreien Extrakt ist jetzt nicht mehr maassgebend, da zur Bestimmung des Extraktgehaltes und des Zuckers jetzt andere Tabellen benutzt werden.

Eine besondere Stellung unter den koncentrirten Süssweinen nehmen der Tokayerwein und die übrigen österreichisch-ungarischen koncentrirten Süssweine ein. Sie sind besonders stark koncentrirt und daher auch in der Regel reicher an zuckerfreiem Extrakt und an Phosphorsäure als die übrigen in Frage kommenden Süssweine; L. Röseler[2]) hat an der Hand eines grossen Untersuchungsmaterials dargethan, dass ihr Phosphorsäuregehalt in der Regel mindestens 0,055 g in 100 ccm beträgt.

Bezüglich der Beurtheilung der Süssweine hat die freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie im Jahre 1897 auf Grund eines Vorschlages von W. Fresenius folgende Beschlüsse gefasst[3]):

„1. Die Begutachtung der Süssweine hat sich in erster Linie darüber auszusprechen, ob ein koncentrirter Süsswein vorliegt oder nicht.

---

[1]) Bericht über die 5. Versamml. d. fr. Verein. bayer. Vertreter d. angew. Chemie zu Würzburg am 6. und 7. August 1886. Berlin 1887 bei Julius Springer. S. 41.

[2]) Zeitschr. anal. Chemie 1895, **34**, 354.

[3]) Forschungsber. über Lebensmittel 1897, **4**, 300.

Sie hat ferner auf Grund der analytischen Daten eine Charakterisirung der Herstellungsart zu geben. Wenn die auf diese Weise erkannte Herstellungsart mit der in dem Ursprungslande, aus dem der betreffende Wein seiner Benennung nach stammen soll, üblichen und erlaubten in Widerspruch steht, so hat Beanstandung einzutreten.

2. Als charakteristische Kennzeichen koncentrirter Süssweine sind hohes zuckerfreies Extrakt und hoher Gehalt an Phosphorsäure anzusehen. Für koncentrirte Süssweine sind in 100 ccm mindestens zu fordern 3 g zuckerfreies Extrakt[1]) (bei Ungarsüssweinen 3,5 g) und 0,03 g Phosphorsäure (bei Ungarsüssweinen 0,055).

3. Diese Kennzeichen sind nur in Verbindung mit der Gesammtanalyse zu benutzen.

4. Bei der Beurtheilung der Süssweine ist der Glyceringehalt von wesentlicher Bedeutung, um einen Schluss auf den Grad der Vergährung des Weines zu gestatten. Ein nicht sehr früh gespriteter Süsswein soll mindestens 6 g Mostgährungsalkohol in 100 ccm enthalten.

5. Die Bezeichnung Medicinalsüsswein hat keine wissenschaftliche Berechtigung, wenn sie aber gebraucht wird, so ist zu verlangen, dass ein koncentrirter Süss weinvorliegt."

Abgesehen von der Glycerinbestimmung kann auch die getrennte Bestimmung von Dextrose und Lävulose in Süssweinen Aufschlüsse über die Art der Herstellung geben. Bei der Gährung wird von der Hefe zuerst und vorwiegend die Dextrose zerlegt, so dass ein theilweise vergohrener Wein mehr Lävulose als Dextrose enthält. Wenn daher in einem Süsswein die Lävulose überwiegt, so ist anzunehmen, dass eine Vergährung, sei es von koncentrirtem Traubensafte, sei es von künstlich zugesetztem Zucker, stattgefunden hat. In Süssweinen, die durch Alkoholzusatz zu Most oder durch Zuckerzusatz zu ausgegohrenem Wein oder durch Ausziehen von Trockenbeeren mit fertigem Wein hergestellt sind, werden ungefähr gleiche Mengen Dextrose und Lävulose enthalten sein.

Ein Alkoholzusatz ist bei vielen Süssweinen üblich, nach dem Weingesetze auch nicht zu beanstanden. Tokayerweine pflegen nicht mit Alkohol versetzt zu werden. In Folge des Gypsens sind die Süss- und Südweine oft reich an Schwefelsäure; auch enthalten sie in der Regel reichlich flüchtige Säuren[2]). Die Gesammtsäure ist gewöhnlich nicht hoch.

Ein Zuckerzusatz zu Süssweinen ist durch das Weingesetz nicht ausdrücklich verboten. Nach § 7, No. 2 dieses Gesetzes wird aber derjenige bestraft, der einen mit Zucker versetzten Süsswein unter Bezeich-

[1]) Indirektes Extrakt nach Halenke-Möslinger, Zucker als Invertzucker.

[2]) W. Fresenius, Forschungsber. über Lebensm. 1894, 1, 449.

nungen feilhält und verkauft, welche die Annahme hervorzurufen geeignet sind, dass ein derartiger Zusatz nicht gemacht worden ist.

Die in den Apotheken feilgehaltenen Südweine (Xeres, Portwein, Madeira, Marsala u. s. w.) sollen nach der Vorschrift des deutschen Arzneibuches in einem Liter 140 bis 200 ccm Alkohol enthalten.

Anhang.

Obst- und Beerenweine.

Auf Obst- und Beerenweine nimmt das Weingesetz vom 20. April 1892 nur in den §§ 1 und 6 Bezug. Die im § 1 genannten Stoffe dürfen auch Obst- und Beerenweinen nicht zugesetzt werden. Nach § 3 des Gesetzes vom 6. Juli 1898, betreffend den Verkehr mit künstlichen Süssstoffen, ist der Zusatz solcher Stoffe zu Obst- und Beerenweinen durchaus verboten, also auch nicht gegen Deklaration znlässig. Im Uebrigen ist bezüglich der Beurtheilung der Obst- und Beerenweine das Nahrungsmittelgesetz vom 17. Mai 1879 maassgebend.

Die Untersuchung der Obst- und Beerenweine erfolgt im Allgemeinen nach den für Traubenweine gebräuchlichen Verfahren.

Schaumweine.

Bezüglich der Beurtheilung der Schaumweine, die als Weinfabrikate anzusehen sind, gilt das von den Obst- und Beerenweinen Gesagte. In § 5 des Weingesetzes ist noch ausdrücklich angeführt, dass die Vorschriften der §§ 3 und 4 auf Schaumweine keine Anwendung finden. Die Schaumweine enthalten in Folge des Likörzusatzes mehr Alkohol als dem Glyceringehalte entspricht. Sie sind häufig verhältnissmässig arm an zuckerfreiem Extrakt und namentlich an Mineralbestandtheilen. L. Grünhut[1]) hatte daraus geschlossen, dass zur Herstellung der Schaumweine häufig stark gewässerte Weine angewendet würden. P. Kulisch[2]) wies indessen nach, dass diese besonderen Verhältnisse durch die Beschaffenheit der verwendeten Claretmoste und die Art der Herstellung der Schaumweine (nochmalige Vergährung auf der Flasche und Verdünnung durch den Likörzusatz) bedingt sind. L. Grünhut erkannte dies auch später an[3]). Zu dem gleichen Ergebnisse wie Kulisch kamen auch O. Rosenheim und Phil. Schidrowitz[4]).

---

[1]) Zeitschr. anal. Chemie 1898, **37**, 231.
[2]) Zeitschr. angew. Chemie 1898, 573 und 610.
[3]) Weinbau u. Weinhandel 1898, **16**, 253.
[4]) Analyst 1900, **25**, 6.

Tafel I.

Alkoholtafel nach K. Windisch.

Spec. Gew. des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprocente Alkohol	Spec. Gew. des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprocente Alkohol	Spec. Gew. des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprocente Alkohol
1·0000	0·00	0·00	0·9912	4·95	6·24	0·9826	10·81	13·63
8	0·11	0·13	0	5·08	6·40	4	10·96	13·82
6	0·21	0·27	0·9908	5·20	6·55	2	11·12	14·01
4	0·32	0·40	6	5·32	6·71	0	11·27	14·20
2	0·42	0·53	4	5·45	6·86	0 9818	11·42	14·39
0	0·53	0·67	2	5·57	7·02	6	11·57	14·58
0·9988	0·64	0 80	0	5·70	7·18	4	11·72	14·77
6	0·74	0·93	0·9898	5·83	7·34	2	11·88	14·97
4	0·85	1·07	6	5·95	7 50	0	12·03	15·16
2	0·96	1·20	4	6·08	7·66	0·9808	12·19	15·36
0	1·06	1·34	2	6·21	7·82	6	12·34	15·55
0·9978	1·17	1·48	0	6·34	7·99	4	12·50	15·75
6	1·28	1·61	0·9888	6·47	8·15	2	12·65	15·95
4	1·39	1·75	6	6·59	8·31	0	12·81	16·14
2	1·50	1·88	4	6·73	8·48	0·9798	12·97	16·34
0	1·60	2·02	2	6·86	8·64	6	13·13	16·54
0·9968	1·71	2·16	0	6·99	8·81	4	13·28	16·74
6	1·82	2·30	0·9878	7·12	8·98	2	13·44	16·94
4	1·93	2·44	6	7·26	9·15	0	13·60	17·14
2	2·04	2·58	4	7·39	9·32	0·9788	13·76	17·34
0	2·16	2·72	2	7·53	9·48	6	13·92	17·54
0 9958	2·27	2·86	0	7·66	9·66	4	14·08	17·74
6	2·38	3·00	0·9868	7·80	9·83	2	14·23	17·94
4	2·49	3·14	6	7·94	10·00	0	14·39	18·14
2	2·60	3·28	4	8·07	10·17	0·9778	14·55	18·34
0	2·72	3·42	2	8·21	10·35	6	14·71	18·54
0 9948	2·82	3·56	0	8·35	10·52	4	14·87	18·74
6	2·94	3·71	0·9858	8·49	10·70	2	15·03	18·94
4	3·06	3·85	6	8·63	10·88	0	15·19	19 14
2	3·17	4·00	4	8·77	11·05	0·9768	15·35	19·34
0	3·29	4·14	2	8·91	11·23	6	15·51	19·55
0·9938	3·40	4·29	0	9·06	11·41	4	15·67	19·75
6	3·52	4·43	0·9848	9·20	11·59	2	15·83	19·95
4	3·64	4·58	6	9·34	11·77	0	15·99	20·15
2	3·75	4·73	4	9·49	11·95	0·9758	16·15	20·35
0	3·87	4·88	2	9·63	12·14	6	16·31	20·55
0·9928	3·99	5·03	0	9·78	12·32	4	16·47	20·75
6	4·11	5·18	0·9838	9·92	12·50	2	16·63	20·96
4	4·23	5·33	6	10·07	12·69	0	16·79	21·16
2	4·35	5·48	4	10·22	12·88	0·9748	16·95	21·36
0	4·47	5·63	2	10·36	13·06	6	17·11	21·56
0·9918	4·59	5·78	0	10·52	13·25	4	17·27	21·76
6	4·71	5·93	0·9828	10·66	13·44	2	17·42	21·96
4	4·83	6·09				0	17·58	22·16

Spec. Gew. des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprocente Alkohol	Spec. Gew. des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprocente Alkohol	Spec. Gew. des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprocente Alkohol
0·9738	17·74	22·35	0·9698	20·81	26·22	0·9658	23·65	29·81
6	17·90	22·55	6	20·96	26·41	6	23·79	29·99
4	18·05	22·75	4	21·10	26·59	4	23·93	30·15
2	18·21	22.95	2	21·25	26·78	2	24·06	30·32
0	18·37	23·14	0	21·40	26·96	0	24·19	30·49
0·9728	18·52	23·34	0·9688	21·54	27·14	0·9648	24·33	30·66
6	18·68	23·54	6	21·69	27·33	6	24·46	30·82
4	18·84	23·73	4	21·83	27·51	4	24·59	30·99
2	18·99	23·93	2	21·98	27·69	2	24·73	31·16
0	19·14	24·12	0	22·12	27·87	0	24·85	31·32
0·9718	19·30	24·32	0·9678	22·26	28·05	0·9638	24·99	31·49
6	19·45	24·51	6	22·40	28·23	6	25·12	31·65
4	19·60	24·70	4	22·54	28·41	4	25·25	31·81
2	19·76	24·89	2	22·68	28·59	2	25·37	31·98
0	19·91	25·08	0	22·82	28.76	0	25·50	32·14
0·9708	20·06	25·27	0·9668	22·96	28·94	0·9628	25·63	32·30
6	20·21	25·47	6	23·10	29·10	6	25·76	32·46
4	20·36	25·66	4	23·24	29·29	4	25·88	32·62
2	20·51	25·84	2	23·38	29·45	2	26·01	32·78
0	20·66	26·03	0	23·52	29·64	0	26·13	32·93

Tafel II.

Zur Ermittelung der Zahl E, welche für die Wahl des bei der Extraktbestimmung des Weines anzuwendenden Verfahrens maassgebend ist; nach den Angaben der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Kommission berechnet im Kaiserlichen Gesundheitsamte.

(Extrakttafel).

x	E	x	E	x	E	x	E	x	E
1·0000	0·00	1·0030	0·77	1·0060	1·55	1·0090	2·32	1·0120	3·10
2	0·05	2	0·82	2	1·60	2	2·38	2	3·15
4	0·10	4	0·87	4	1·65	4	2·43	4	3·20
6	0·15	6	0·93	6	1·70	6	2·48	6	3·26
8	0·20	8	0·98	8	1·76	8	2·53	8	3·31
1·0010	0·26	1·0040	1·03	1·0070	1·81	1·0100	2·58	1·0130	3·36
2	0·31	2	1·08	2	1·86	2	2·63	2	3·41
4	0·36	4	1·13	4	1·91	4	2·69	4	3·46
6	0·41	6	1·18	6	1·96	6	2·74	6	3·51
8	0·46	8	1·24	8	2·01	8	2·79	8	3·56
1·0020	0·52	1·0050	1·29	1·0080	2·07	1·0110	2·84	1·0140	3·62
2	0·57	2	1·34	2	2·12	2	2·89	2	3·67
4	0·62	4	1·39	4	2·17	4	2·94	4	3·72
6	0·67	6	1·45	6	2·22	6	3·00	6	3·77
8	0·72	8	1·50	8	2·27	8	3·05	8	3·82

x	E	x	E	x	E	x	E	x	E
1·0150	3·87	1·0250	6·46	1·0350	9·05	1·0450	11·65	1·0550	14·25
2	3·93	2	6·51	2	9·10	2	11·70	2	14·30
4	3·98	4	6·56	4	9·16	4	11·75	4	14·35
6	4·03	6	6·62	6	9·21	6	11·81	6	14·41
8	4·08	8	6·67	8	9·26	8	11·86	8	14·46
1·0160	4·13	1·0260	6·72	1·0360	9·31	1·0460	11·91	1·0560	14·51
2	4·19	2	6·77	2	9·36	2	11·96	2	14·56
4	4·24	4	6·82	4	9·42	4	12·01	4	14·61
6	4·29	6	6·88	6	9·47	6	12·06	6	14·67
8	4·34	8	6·93	8	9·52	8	12·12	8	14·72
1·0170	4·39	1·0270	6·98	1·0370	9·57	1·0470	12·17	1·0570	14·77
2	4·44	2	7·03	2	9·62	2	12·22	2	14·82
4	4·50	4	7·08	4	9·68	4	12·27	4	14·87
6	4·55	6	7·13	6	9·73	6	12·32	6	14·93
8	4·60	8	7·19	8	9·78	8	12·38	8	14·98
1·0180	4·65	1·0280	7·24	1·0380	9·83	1·0480	12·43	1·0580	15·03
2	4·70	2	7·29	2	9·88	2	12·48	2	15·08
4	4·75	4	7·34	4	9·93	4	12·53	4	15·14
6	4·81	6	7·39	6	9·99	6	12·58	6	15·19
8	4·86	8	7·45	8	10·04	8	12·64	8	15·24
1·0190	4·91	1·0290	7·50	1·0390	10·09	1·0490	12·69	1·0590	15·29
2	4·96	2	7·55	2	10·14	2	12·74	2	15·35
4	5·01	4	7·60	4	10·19	4	12·79	4	15·40
6	5·06	6	7·65	6	10·25	6	12·84	6	15·45
8	5·11	8	7·70	8	10·30	8	12·90	8	15·50
1·0200	5·17	1·0300	7·76	1·0400	10·35	1·0500	12·95	1·0600	15·55
2	5·22	2	7·81	2	10·40	2	13·00	2	15·61
4	5·27	4	7·86	4	10·45	4	13·05	4	15·66
6	5·32	6	7·91	6	10·51	6	13·10	6	15·71
8	5·38	8	7·97	8	10·56	8	13·15	8	15·76
1·0210	5·43	1·0310	8·02	1·0410	10·61	1·0510	13·21	1·0610	15·81
2	5·48	2	8·07	2	10·66	2	13·26	2	15·87
4	5·53	4	8·12	4	10·71	4	13·31	4	15·92
6	5·58	6	8·17	6	10·76	6	13·36	6	15·97
8	5·64	8	8·22	8	10·82	8	13·42	8	16·02
1·0220	5·69	1·0320	8·27	1·0420	10·87	1·0520	13·47	1·0620	16·07
2	5·74	2	8·33	2	10·92	2	13·52	2	16·13
4	5·79	4	8·38	4	10·97	4	13·57	4	16·18
6	5·84	6	8·43	6	11·03	6	13·62	6	16·23
8	5·89	8	8·48	8	11·08	8	13·68	8	16·28
1·0230	5·94	1·0330	8·53	1·0430	11·13	1·0530	13·73	1·0630	16·33
2	6·00	2	8·59	2	11·18	2	13·78	2	16·39
4	6·05	4	8·64	4	11·23	4	13·83	4	16·44
6	6·10	6	8·69	6	11·28	6	13·89	6	16·49
8	6·15	8	8·74	8	11·34	8	13·94	8	16·54
1·0240	6·20	1·0340	8·79	1·0440	11·39	1·0540	13·99	1·0640	16·60
2	6·25	2	8·85	2	11·44	2	14·04	2	16·65
4	6·31	4	8·90	4	11·49	4	14·09	4	16·70
6	6·36	6	8·95	6	11·55	6	14·14	6	16·75
8	6·41	8	9·00	8	11·60	8	14·20	8	16·80

x	E	x	E	x	E	x	E	x	E
1·0650	16·86	1·0750	19·47	1·0850	22·09	1·0950	24·72	1·1050	27·35
2	16·91	2	19·52	2	22·15	2	24·78	2	27·41
4	16·96	4	19·58	4	22·20	4	24·82	4	27·46
6	17·01	6	19·63	6	22·25	6	24·88	6	27·51
8	17·07	8	19·68	8	22·30	8	24·93	8	27·57
1·0660	17·12	1·0760	19·73	1·0860	22·36	1·0960	24·99	1·1060	27·62
2	17·17	2	19·79	2	22·41	2	25·04	2	27·67
4	17·22	4	19·84	4	22·46	4	25·09	4	27·72
6	17·27	6	19·89	6	22·51	6	25·14	6	27·78
8	17·33	8	19.94	8	22·57	8	25·20	8	27·83
1·0670	17·38	1·0770	20·00	1·0870	22·62	1·0970	25·25	1·1070	27·88
2	17·43	2	20·05	2	22·67	2	25·30	2	27·93
4	17·48	4	20·10	4	22·72	4	25·36	4	27·99
6	17·54	6	20·15	6	22·78	6	25·41	6	28·04
8	17·59	8	20·20	8	22·83	8	25·46	8	28·09
1·0680	17·64	1·0780	20·26	1·0880	22·88	1·0980	25·51	1·1080	28·15
2	17·69	2	20·31	2	22·93	2	25·56	2	28·20
4	17·75	4	20·36	4	22·99	4	25·62	4	28·25
6	17·80	6	20·41	6	23·04	6	25·67	6	28·30
8	17·85	8	20·47	8	23·09	8	25·72	8	28·36
1·0690	17·90	1·0790	20·52	1·0890	23·14	1·0990	25·78	1·1090	28·41
2	17·95	2	20·57	2	23·20	2	25·83	2	28·46
4	18·01	4	20.62	4	23·25	4	25·88	4	28·51
6	18·06	6	20·68	6	23·30	6	25·93	6	28·57
8	18·11	8	20·73	8	23·35	8	25·99	8	28·62
1·0700	18·16	1·0800	20·78	1·0900	23·41	1·1000	26·04	1·1100	28·67
2	18·22	2	20·83	2	23·46	2	26·09	2	28·73
4	18·27	4	20·89	4	23·51	4	26·14	4	28·78
6	18·32	6	20·94	6	23·57	6	26·20	6	28·83
8	18·37	8	20·99	8	23·62	8	26·25	8	28·88
1·0710	18·43	1·0810	21·04	1·0910	23·67	1·1010	26·30	1·1110	28·94
2	18·48	2	21·10	2	23·72	2	26·35	2	28·99
4	18·53	4	21·15	4	23·77	4	26·41	4	29·04
6	18·58	6	21·20	6	23·83	6	26·46	6	29·09
8	18·63	8	21·25	8	23·88	8	26·51	8	29·15
1·0720	18·69	1·0820	21·31	1·0920	23·93	1·1020	26·56	1·1120	29·20
2	18·74	2	21·36	2	23·99	2	26·62	2	29·25
4	18·79	4	21·41	4	24·04	4	26·67	4	29·31
6	18·84	6	21·46	6	24·09	6	26·72	6	29·36
8	18·90	.8	21·52	8	24·14	8	26·78	8	29·41
1·0730	18·95	1·0830	21·57	1·0930	24·20	1·1030	26·83	1·1130	29·47
2	19·00	2	21·62	2	24·25	2	26·88	2	29·52
4	19·05	4	21·67	4	24·30	4	26·93	4	29·57
6	19·10	6	21·73	6	24·35	6	26·99	6	29·62
8	19·16	8	21·78	8	24·41	8	27·04	8	29·68
1·0740	19·21	1·0840	21·83	1·0940	24·46	1·1040	27·09	1·1140	29·73
2	19·26	2	21·88	2	24·51	2	27·15	2	29·78
4	19·31	4	21·94	4	24·57	4	27·20	4	29·83
6	19·37	6	21·99	6	24·62	6	27·25	6	29·89
8	19·42	8	22·04	8	24·67	8	27·30	8	29·94
								1·1150	29·99

Bier.

Von

Prof. L. Aubry,

Direktor der wissensch. Station für Brauerei, München.

Bier ist ein vorherrschend aus Gerstenmalz, Wasser und Hopfen durch Gährung mittelst Hefe hergestelltes Getränke. Als Ersatz für Gerstenmalz wird für besondere Biersorten (Weissbier) auch manchmal Weizenmalz ausschliesslich, oder dieses mit Gerstenmalz vermischt verwendet.

Andere stärkehaltige Rohmaterialien, wie Mais, Reis, Maismalz oder Maispräparate, ungemälztes Getreide-, Stärkmehl oder Zucker zur Bierbereitung zu verwenden, ist nicht in allen Ländern gestattet.

Die Bierbereitung beruht auf der kunstgerechten Erzeugung einer zuckerhaltigen Flüssigkeit aus dem Malze (Gerste-Weizenmalz) — ev. auch unter Ersatz eines Theiles des Malzes durch Zucker, Stärkmehl oder einer stärkehaltigen Rohfrucht und für dunkle Biere mit einem Zusatz von Farbmalz. Das zerkleinerte Malz wird mit kaltem oder warmem Wasser eingeteigt und allmählich diese Mischung (Maische) auf die Temperatur von 75° gebracht. Letzteres geschieht dadurch, dass man Antheile dieser Maische, entweder das dicke (Dickmaische) oder das flüssige (Lautermaische) zum Kochen erhitzt und mit diesen allmählich durch Zubrühen den zurückgebliebenen grösseren Antheil auf eine höhere Temperatur bringt. Durch dieses Vorgehen wird die im Malze vorhandene Diastase eine Lösung des vorhandenen Stärkmehles und dessen Abbau zu Dextrinen und Zucker (Maltose) hervorbringen. Bei diesem Vorgang ist die einwirkende Temperatur massgebend für das Verhältniss von Zucker (Maltose) und Dextrin und es wird dementsprechend entweder mehr Zucker oder mehr Dextrin gebildet. Die also gewonnene „verzuckerte“ Maische, in der alles Stärkmehl umgewandelt sein soll, wird abgeläutert, d. h. es wird der in Lösung befindliche Antheil von dem der Ungelösten, den Trebern abgezogen und dann im Kessel mit einer

entsprechenden Quantität Hopfen einige Zeit (2—3 Stunden) gekocht. Die resultirende, aromatisch riechende Flüssigkeit, die Würze, wird von dem darin schwimmenden ausgekochten Hopfen befreit (Filtration durch den Hopfenseiher), gekühlt und mit Hefe zur Gährung gebracht. Unter starkem Schäumen und Bildung einer kräuselig schaumigen Decke (Kräusen) geht die Gährung vor sich, es tritt reichlich Kohlensäure aus. Das Nachlassen der stürmischen Kohlensäurebildung und ein Senken der Kräusen zeigt das Ende der Hauptgährung an. Die Flüssigkeit enthält nun neben Alkohol und Kohlensäure, an Stelle des zum Theil verschwundenen Zuckers noch reichlich Hefe suspendirt. Dieses „grünes Bier" oder auch „Jungbier" bezeichnete Produkt wird zur vollständigen Klärung und Ueberführung in den konsumfähigen Zustand in Fässern und kühlen Kellern verschieden lange gelagert. Durch vorzeitiges Schliessen der Fässer vor dem Ausstoss des Bieres wird noch Kohlensäure, die sich bildet, in das Bier eingepresst (gespundet).

Das konsumreife Bier soll eine klare bis glänzende, gut moussirende und Schaum haltende, rein und prickelnd schmeckende Flüssigkeit, von der Farbe des Biertypus, hellweingelb bis dunkelbraun, darstellen.

Rohmaterialien.

Wasser, Gerste (Weizen), Hopfen, sowie das aus der Gerste (Weizen) bereitete Malz; ferner Farbmalz.

Eine planmässige Untersuchung derselben, insbesondere des Malzes, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung hauptsächlich maassgebend sind für das gute Gelingen des Brauprocesses, sowie für die gute Zusammensetzung des Bieres, bildet die beste Grundlage für die Betriebskontrolle.

Untersuchung der Rohmaterialien und des Malzes.

Wasser. Die Anforderungen, welche an das zum Bierbrauen zu verwendende Wasser gestellt werden müssen, entsprechen denjenigen an Trinkwasser. Die anzuwendenden Untersuchungsmethoden für Brauwasser sind dieselben wie für Trink- oder Nutzwasser. (Bd. I, S. 704 ff. 759 ff.) Gröbere Verunreinigungen durch Salpeter- oder salpetrige Säure, Ammoniak, Phosphorsäure, Chlor, Schwefelwasserstoff werden, da sie auf starke Bodenverunreinigungen zurückzuführen sind, im Brauwasser nicht gern gesehen. Eisenhaltiges Brauwasser ist für die Zwecke der Mälzerei schlecht geeignet und giebt beim Brauen dunklere Biere. Kochsalzhaltiges Wasser wirkt bei der Malzbereitung, wenn die Gerste mit demselben geweicht war, verzögernd auf das Wachsthum des Embryo, befördert als Maischwasser aber die Extraktion. Dagegen ist besonders ein

hoher Gypsgehalt in Brauwasser erwünscht, was gegenüber andern Verwendungsarten eine Abweichung darstellt. Brauwasser mit hohem Gypsgehalt geben vollmundigere und unter den gleichen Umständen haltbarere Biere, vermindern aber die Extraktgewinnung. Man pflegt sogar (besonders in England) Gyps dem Brauwasser künstlich zuzusetzen. Kohlensaurer Kalk und besonders kohlensaure Alkalien im Brauwasser machen es ungeeignet zur Herstellung von hellen Bieren.

Der Keimgehalt eines Brauwassers soll gering sein, insbesondere soll es keine bierschädlichen Keime (Bakterien, wilde Hefen) enthalten, wenn es zum Reinigen der Geräthe benutzt wird und daher keiner Kochung unterliegt. Durch Kochen werden die meisten der vorhandenen Organismen unschädlich gemacht und man kann daher ein durch Pilze stark verunreinigtes Wasser durch Kochen brauchbarer machen.

Hopfen. Dieser bildet einen wesentlichen Bestandtheil der Bierbereitung und kann durch keinen andern Stoff, wie häufig irrthümlich angenommen wird, ersetzt werden. Hopfen besteht aus den Zapfen der Hopfenpflanze (Humulus lupulus) und enthält an der Innenseite der Deckblätter eine mehr oder weniger grosse Anzahl von Scheibendrüsen, das sogenannte Hopfenmehl. Dieses Mehl ist von glänzend gelber Farbe, welche sich von den grünen Schuppen lebhaft abheben soll. Die Qualität des Hopfens ist abhängig von der Provenienz, von der Beeinflussung durch die Kultur- und Witterungsverhältnisse, sowie von der Behandlung nach der Ernte. Das Aroma der geernteten Zapfen und ihre tadellose Beschaffenheit hinsichtlich Gestaltung, Reinheit und Gleichmässigkeit der Farbe und Mehlgehalt bilden das praktische Kriterium für die Werthschätzung des Hopfens.

Die grösste Sorgfalt muss dem Hopfen zugewendet werden, um ihn als Handelswaare für unbestimmte Zeit mit allen seinen dem Brauer wichtigen Eigenschaften zu erhalten; denn der Hopfen ist sehr leicht tiefgreifenden und seine Brauchbarkeit aufhebenden Veränderungen unterworfen. Solche treten insbesondere rasch nach der Ernte ein, besonders bei feuchter Ernte und wenn die Trocknung nicht in kürzester Zeit bewirkt worden ist. Man pflegt den Hopfen zur besseren Konservirung, wenn er bei feuchtem Erntewetter nicht natürlich lufttrocken gebracht werden kann, künstlich mittelst Wärme in Trockenstuben und auf Darren zu trocknen und auch behufs besserer Konservirung zu schwefeln. Das letztere Mittel wird öfter dazu benützt, einem nicht farbschönen Hopfen ein besseres Ansehen zu verleihen und wird daher von Brauern nicht immer gern gesehen.

Man unterscheidet die Hopfensorten nach der Provenienz und nach der Zeit der Reife (Früh- und Späthopfen). Die Provenienz ist maass-

gebend für gewisse specifische Eigenschaften, insbesondere das Aroma. In der Provenienzbezeichnung liegt zugleich eine gewisse Bewerthung des Hopfens und es gelten z. B. der böhmische Saazer, der bayerische Spalter, der englische „Goldings" von Kent als edelste Sorten. Im Handel findet sich auch die Bezeichnung „Lagerbierhopfen", welcher aber selten eine einheitliche Sorte, sondern meist eine Mischung aus zum Theil besserem mit oft sehr geringwerthigem Hopfen bildet. Solcher Lagerbierhopfen soll zur Erzeugung besserer Biersorten, die eine längere Lagerung durchzumachen haben, verwendet werden.

Die Beurtheilung des Hopfens geschieht vornehmlich auf Grund einer mechanischen Prüfung nach Gestaltung des Zapfens, Mehlgehalt (Lupulin), Körnergehalt (Samen), Reinheit der Pflücke, Feuchtigkeit, Farbe und Geruch. Der Hopfen soll auch gesund sein, keine Parasiten sowie Schimmelpilze enthalten. Schlecht konservirter alter Hopfen besitzt einen ausgeprägten käsigen Geruch, das Mehl hat eine orangegelbe bis braune Farbe angenommen und ist harzig geworden, während es sonst ölig erscheint, desgleichen sind die Schuppen der Zapfen trocken harzig.

Ueber die wirksamen Bestandtheile des Hopfens besteht noch keine vollkommene Klarheit und daher ist die chemische Prüfung desselben noch nicht in jenes Stadium der Sicherheit getreten, welche es ermöglichte, auf Grund der Bestimmung einzelner Bestandtheile eine maassgebende Werthschätzung vorzunehmen.

Als wesentliche chemische Bestandtheile des Hopfens sind anzuführen: ausser der Cellulose und den in jedem Pflanzenkörper vorhandenen Mineralbestandtheilen Gummi, Zucker, eine eigenthümliche Gerbsäure, wachsartige Substanzen, Hopfenharz, und zwar ein Weichharz und Hartharz, Hopfenbittersäure, Hopfenöl, und verschiedene organische Säuren. Als ein regelmässiger Bestandtheil ist auch Borsäure nachgewiesen[1]). Unter den stickstoffhaltigen Bestandtheilen befindet sich auch ein diastatisches Enzym.

Die Untersuchung des Hopfens beschränkt sich gewöhnlich auf die Bestimmung des Wassergehaltes und den Nachweis einer vorgenommenen Schwefelung. Die Wasserbestimmung kann durch Trocknen bei einer 100° C nicht übersteigenden Temperatur zur Ausführung kommen, nachdem nachgewiesen ist, dass der durch Verdampfung von ätherischem Oel entstehende Fehler vernachlässigt werden kann. Vierstündiges Trocknen genügt. Die früher angewendete Trocknung im Vakuum über Schwefelsäure giebt zu niedrige Resultate. Oft wiederkehrend ist die Prüfung des Hopfens auf Schwefelung. Dies

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 1892, S. 426.

wird in sicherer Weise nach Aubry und Prior[1]) mit einem wässerigen Auszug aus 10 g zerkleinerten Hopfen mit 200 ccm destillirtem Wasser mittelst der Heidenreich'schen Methode durch Ueberführung des Schwefeldioxyds in Schwefelwasserstoff ausgeführt. Man bringt von dem filtrirten Auszug ca. 50 ccm in ein Glaskölbchen mit ca. 1,5 g schwefelfreien Zink und 25 ccm chem. reiner Salzsäure von 1,125 spec. Gew. zusammen und bedeckt das Kölbchen entweder mit befeuchtetem Bleipapier oder einem in den Hals eingeschobenen Wattepfropf, der mit basischem Bleiacetat mässig befeuchtet worden ist. Sofern der Hopfen auch nur schwach geschwefelt war, tritt schon innernalb einer halben Stunde deutliche Bräunung ein, die nach dem Grade der Schwefelung intensiv erscheint. Längeres Stehenlassen der Probe ist überflüssig und führt leicht zu Täuschungen, weil erwiesenermassen auch bei nichtgeschwefeltem Hopfen später — wahrscheinlich durch Reduktionswirkungen — Schwefelreaktion auftritt. Weil in der Praxis häufig Gemische von geschwefeltem und ungeschwefeltem Hopfen vorkommen, ist es wesentlich, eine, wie oben angegeben, grössere Quantität des Hopfens in Untersuchung zu nehmen, womit eine Beimengung von 1% geschwefelten Hopfen noch erkannt werden kann.

Freier Schwefel, aus bei der Schwefelung sublimirtem Schwefel stammend, wird erkannt, wenn man den fraglichen Hopfen mit Hefe gemischt in das Kölbchen bringt, an der auftretenden Schwefelwasserstoffreaktion.

Für die Beurtheilung aus der chemischen Untersuchung kommen höchstens noch in Betracht die Gerbsäure, die Hopfenharze und zwar Weich- und Hartharz und Hopfenbittersäure. Die Gerbsäure ist wohl als Fällungsmittel der Eiweisskörper der Würze von einiger Bedeutung, weil diese wegen ihrer inkonstanten Löslichkeit zu späteren Trübungen Veranlassung geben, deren Ueberschuss aus der Würze herausgenommen werden soll. Dies geschieht beim Kochen der Malzwürze mit Hopfen. Man kann annehmen, obwohl dies durch exakte dahin gerichtete Versuche noch nicht erwiesen ist, dass die Menge der Gerbsäure maassgebend für die Bewerthung des Hopfens wird.

Bestimmung des Hopfengerbstoffs. Diese wird in einem heissbereiteten wässerigen Auszug nach einer der üblichen Methoden ausgeführt. Die Eigenartigkeit der Hopfengerbsäure hat zur Folge, dass nach keiner Methode besonders befriedigende Resultate erzielt werden. Dies hat schon A. Ott[2]) auf Grund einer eingehenden, vergleichenden

---

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 1883, S. 145 und Bayer. Brauerjournal I, S. 661.

[2]) Zeitschrift f. d. ges. Brauw. 1880, S. 201.

Arbeit nachgewiesen. In neuerer Zeit haben Hayduck[1]) der Gerbstoffbestimmung nach der von Schröder abgeänderten Löwenthal'schen Methode mittelst Hautpulver und G. Barth[2]) derjenigen mittelst Gelatinelösung[3]) das Wort geredet. Letzteres Verfahren scheint auch die besten Resultate zu liefern und soll hier kurz beschrieben werden. Als Titrirflüssigkeiten dienen 1. Kaliumpermanganatlösung, von welcher 31,6 ccm 10 ccm einer $^1/_{10}$-N.-Oxalsäurelösung entsprechen. 2. Indigolösung: 5 g Indigokarmin werden in 500 ccm Wasser gelöst, mit 50 ccm conc. Schwefelsäure versetzt und zu 1 l verdünnt. 20 ccm dieser Lösung sollen 20 ccm der Permanganatlösung verbrauchen. 3. Gelatinelösung: 25 g Nelsongelatine werden 6 St. in 250 ccm Wasser eingeweicht, dann bis zur Lösung auf dem Wasserbade erhitzt, mit reinem Kochsalz gesättigt und mit einer gesättigten Kochsalzlösung zu einem Liter aufgefüllt, durchgeschüttelt und nach mehrtägigem Stehen blank filtrirt. 4. Verdünnte Schwefelsäure: 50 g conc. Schwefelsäure in 1 Liter. Ausführung der Titration. Man bringt 10 g Hopfen, der vorher zerzupft oder auf einer kleinen Fleischhackmaschine zerkleinert wurde, in 900 ccm kochendes destillirtes Wasser und digerirt eine Stunde im kochenden Wasserbade. Sodann wird auf 15° abgekühlt, auf 1005 ccm aufgefüllt und möglichst blank filtrirt.

50 ccm des Hopfenauszuges werden in einer Porzellanschale mit 20 ccm Indigolösung und 100 ccm dest. Wasser versetzt, dann lässt man die Permanganatlösung rasch aus einer Burette unter kräftigem Umrühren zufliessen, bis die Farbe in ein helles Goldgelb übergeht. Der Titer zwischen Permanganat und Indigo wird vorher durch Titration von 20 ccm Indigo in 500 ccm Wasser bestimmt. Nun werden 100 ccm des Hopfenauszuges mit 100 ccm Gelatinelösung und 50 ccm Schwefelsäure mit einem Theelöffel voll Kaolin gut durchgeschüttelt und möglichst blank filtrirt. 100 ccm dieses Filtrates werden mit 20 ccm Indigolösung und 500 ccm dest. Wasser wie oben titrirt. Aus der Differenz des verbrauchten Kaliumpermanganats vor und nach der Fällung durch Gelatine, mit einer für Gelatine anzubringenden Korrektur wird der Gerbsäuregehalt als Oxalsäure ausgedrückt. Er kann auch mit einer zu diesem Zwecke titrirten Tanninlösung verglichen und als Tannin angegeben werden.

Bestimmung der Hopfenharze. Man verwendet 5—10 g Hopfen und extrahirt ihn mit niedrigsiedendem Petroleumäther in einer tarirten Extraktionspatrone, welche man nach dem Trocknen

---

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1894, S. 411.

[2]) Zeitschrift f. d. ges. Brauw. 1897, S. 167.

[3]) Heron, The Journ. of the Feder. Inst. of Brewing 1896, S. 162.

zurückwiegt. Die Gewichtsdifferenz entspricht der Menge des Hopfenharzes. Die durch den Petroläther ausgezogenen Harze sind wahrscheinlich für die Bierbereitung wichtige Stoffe und deren Mengenverhältniss in einem Hopfen entspricht auch der Güte des letzteren, da diese Harze auch in der Würze etwas löslich sind.

Bestimmung der Bitterstoffe (Lupulinsäure). Nach Lintner[1]) lassen sich die Bitterstoffe im Hopfen, welche sauren Charakter besitzen, durch Titration mit Phenolphtaleïn als Indikator bestimmen. 10 g Hopfen werden in einem Kolben mit Marke bei 505 ccm (5 ccm entsprechen dem Volumen des Hopfens) mit 300 ccm Petroläther von 30—50° Siedepunkt während 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Zur Titration verwendet man 100 ccm des filtrirten Auszuges, entsprechend 2 g Hopfen. Man titrirt mit alkoholischer $^1/_{10}$-N.-Kalilauge, nachdem man noch 80 ccm Alkohol von 96 Vol.-% und 10 Tropfen einer Phenolphtaleïnlösung (1:100) hinzugefügt hat. Man titrirt bis die Flüssigkeit einen deutlichen Stich ins Rothe zeigt. Durch einen blinden Versuch wird die Menge $^1/_{10}$-N.-KOH festgestellt, welche die Mischung von 100 ccm Petroläther und 80 ccm Alkohol für sich verbraucht, bis die Rothfärbung des Phenolphtaleïns eintritt. Durch Rechnung wurde der Faktor für Lupulinsäure ermittelt und man braucht nur die Kubikcentimeter verbrauchten Normalalkali mit diesem Faktor zu multipliciren, um den Gehalt des Hopfens an Bitterstoffen zu erhalten. Ein Kubikcentimeter wird demnach mit dem Faktor 0,4 multiplicirt, da 1 Molekül Alkali 1 Molekül Lupulinsäure vom Molekulargewicht 400 neutralisirt.

Der Aschegehalt ist unter Umständen zu beachten, weil manchmal das Einstreuen von Sand als Beschwerungsmittel benutzt wird. Es darf aber nicht unberücksichtigt gelassen werden, dass Hopfen vermöge seiner klebrigen Beschaffenheit sehr viel Flugsand aufnimmt und festhält. Letzterer befindet sich alsdann gewöhnlich tiefer in dem Zapfenschuppen steckend, während künstlich eingemischter Sand mehr auf der Oberfläche sitzt und auch leicht durch Abschlemmen erkannt werden kann.

Prüfung auf Konservirungsmittel, wie Salicylsäure, welche manchmal zur Anwendung kommen sollen, ausser der bereits erwähnten schwefeligen Säure geschieht nach den allgemein üblichen Methoden. Hier ist zu beachten, dass der Hopfen, wie bereits erwähnt, natürlich Borsäure enthält und ein Nachweis solcher leicht zu falscher Beurtheilung führen kann.

Hopfenextrakte bestehen gewöhnlich aus einem Auszug der Hopfenzapfen und des Lupulins, welcher nur selten die Eigenschaften

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 1898, S. 407.

des Hopfens vereinigt und wohl häufig dazu benutzt wird, um verschiedene, vielleicht sogar bedenkliche Substanzen in das Bier zu bringen. Man kann diesen Extrakten gegenüber nicht genug zurückhaltend sein. Sie sind insbesondere auf Conservirungsmittel, wie Salicylsäure zu prüfen. Ihre Eigenschaften als Hopfenersatz sind wie beim Hopfen angegeben zu untersuchen.

Gerste. Das Ausgangsmaterial für die Herstellung von Braumalz, muss bestimmten, durch die Erfahrungen und die im Laufe der letzten Jahrzehnte ausgeführten wissenschaftlichen Untersuchungen der Beziehungen des Rohmateriales zum Produkte sich ergebenen Anforderungen entsprechen. Eine gute Malzgerste muss eine gesunde Beschaffenheit haben, der Geruch soll frisch, nicht dumpfig, die Farbe gleichmässig und hell sein. Der Embryo (Keimling) soll lebensfähig sein, der Endosperm (Mehlkörper) voll und mehlreich, das Hektolitergewicht und Korngewicht dementsprechend hoch und die Spelzen nicht zu dick. Eine gute Malzgerste soll keine fremden Samenkörner enthalten und frei von verletzten Körnern sein, welche beim Mälzen Schimmel ansetzen. Die Beurtheilung der Gerste erfolgt theils nach mechanischen und physiologischen Merkmalen, theils auf Grund einer chemischen Untersuchung. Zur Beurtheilung dient zunächst das Korngewicht, das Hektolitergewicht, die Keimfähigkeit und die Art der Keimung. Neuerdings hat man auch das Spelzengewicht als wichtig für die Werthbestimmung herangezogen.

Die chemischen Bestandtheile der Gerste sind Wasser, stickstoffhaltige Substanzen, Kohlenhydrate und Gummi, Mineralstoffe mit Phosphaten, Fett und organische Säuren.

Untersuchung der Gerste. Dieser hat eine sorgfältige Probenahme vorauszugehen, um eine wirkliche Durchschnittsprobe zu untersuchen. Das Hektolitergewicht wird mit einer Quantität von nicht unter $^1/_4$ l auf einer gut konstruirten Getreidewaage festgestellt.

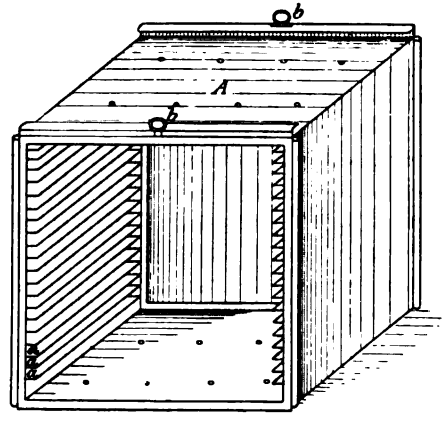
Zur Korngewichtsbestimmung werden zweckmässig je 500 Körner aus einer guten Durchschnittsprobe abgezählt und gewogen. Man berechnet dasselbe gewöhnlich auf das wasserfreie Korn.

Keimfähigkeit. Diese soll an einer nicht zu kleinen Probe bestimmt werden. Keimapparate, welche nur für die Aufnahme von 100 Körnern eingerichtet sind, geben unsichere Resultate. Der Aubry'sche Keimapparat[1]) eignet sich sehr gut zur Ausführung der Keimprobe und wird in brautechnischen Laboratorien allenthalben angewendet. Ein aus Blech gefertigter viereckiger Kasten (*A*) mit Glasschubfenstern (*b*) an der Vorder- und Rückseite und Luftöffnungen unten und oben, trägt

[1]) Zeitschr. f. d. gesammte Brauwesen 1885, S. 77.

an seitlich innen angebrachten Leisten (*a a a*) die Glasplatten zur Aufnahme der Keimproben. Jede Keimprobe soll aus 500 Körnern bestehen, die vorher 6 Stunden in Wasser eingeweicht und dann zwischen befeuchtetem Löschpapier ausgebreitet werden. Man thut gut je zwei solcher Proben aus 500 Körnern ein und derselben Gerste einzulegen. Der Keimkasten fasst mindestens zehn Proben und wird nach der Beschickung an einem warmen Orte aufgestellt. Die Proben sollen nicht allzu feucht gehalten werden. Die günstigste Temperatur zur Keimung ist 20°. Nach 72 Stunden werden die gekeimten Körner herausgezählt.

Fig. 67.



Der procentuale Ausdruck für die nach dieser Zeit ausgekeimten Gerstenkörner wird mit Keimungsenergie bezeichnet. Gute Braugerste soll eine Keimungsenergie von mindestens 95 % besitzen. Keimfähigkeit ist der Ausdruck für die überhaupt, wenn auch erst in einem längeren Zeitraum, unter den geschaffenen Bedingungen im Keimkasten auskeimenden Körner.

Eine allzu energische Keimentwicklung ist nicht erwünscht und wird mit „hitzig" in der Technik bezeichnet, weil damit eine stärkere Wärmeentwicklung verbunden ist und verschiedene Nachtheile daraus entspringen. Veranlasst ist dieselbe hauptsächlich durch einen sehr hohen Stickstoffgehalt der Gerste. Frisch geerntete Gerste keimt stets sehr träge. Die Keimbestimmung giebt daher in diesem Fall kein zuverlässiges Resultat. Erst nach einer gewissen Lagerung wird die Keimungsenergie normal. Man hat gefunden, dass durch entsprechende Austrocknung die Keimreife bei Gerste, wie auch bei anderen Samen, beschleunigt werden kann.

Das Spelzengewicht wird nach Luff[1]) in folgender Weise festgestellt. Man wiegt 50 Körner genau ab, bringt sie nebst 10 ccm eines 5%-igen Ammoniaks in ein starkwandiges Fläschchen (Arzneiflasche), verschliesst es mit einem Korke, stellt es ins Wasserbad, erhitzt bis auf 80° und belässt eine Stunde bei dieser Temperatur. Dann werden von den Körnern die Spelzen abgenommen, die sich leicht lösen lassen, man trocknet dieselben bei 100° C und wiegt sie nach dem Erkalten im Exsikator. Zu dem erhaltenen Gewicht wird $^1/_{12}$ addirt, entsprechend dem bei der Ammoniakbehandlung entstandenen Gewichtsverlust. Wasserfreie Gerste liefert zwischen 8 und 10% Spelzen.

Mehligkeit. Die Beschaffenheit des Endosperms (Mehlkörpers) wird durch die Schnittprobe ermittelt. Es werden eine grössere Anzahl von Körnern mittelst besonderer Schneidevorrichtungen, sog. Farinatome, in der Mitte quer zur Längsachse durchschnitten. Man kann alsdann die Schnittfläche ersehen. Dieselbe soll vorherrschend ein mehliges Aussehen haben und keinen grossen Procentantheil glasiger Körner aufweisen. Glasige Malzgerste ist nicht beliebt.

Wassergehalt. Der Wassergehalt der Gerste wird durch Trocknen von ca. 5 g des geschrotenen Materiales bei 105° C in einem Trockenschranke mit guter Lüftung ermittelt. Es ist bei der Bestimmung des Wassergehaltes ganz besonders auf eine gute Durchschnittsprobe zu sehen, weil der Wassergehalt der Körner unter sich sehr variiren kann. Dies ist ganz besonders bei noch nicht genügend gelagerter Waare der Fall und bei Gersten mit sehr ungleich grossen Körnern.

Stickstoffkörper. Der Stickstoffgehalt der Gerste wird nach Kjeldahl in allgemein üblicher Weise festgestellt (vgl. Bd. II, S. 378 ff.). Zur Aufschliessung soll keine zu kleine Quantität Gerste — mindestens 3 g — angewendet werden und man bedient sich dazu zweckmässig der getrockneten Probe aus der Wasserbestimmung. Gewöhnlich wird der gefundene Stickstoff durch Multiplikation mit dem Faktor 6,25 in Proteïnstoffe umgerechnet, was keineswegs zu rechtfertigen ist; doch pflegt man durch diesen Ausdruck die Bewerthung von Braugerste zu bethätigen. Eine gute Braugerste soll keinen sehr hohen Proteïngehalt haben. Erfahrungsgemäss bewegen sich die besten Braugersten im Proteïngehalt zwischen 8 und 11%. Stickstoffreichere Braugersten erfordern besondere Vorsicht bei der Malzbereitung, die auf die Entfernung eines grösseren Antheiles der Stickstoffverbindungen hinzuarbeiten hat, um Malze zu gewinnen, deren Extrakt haltbare Biere liefert.

Mineralstoffe. Die Aschebestimmung ergiebt nach der üblichen Methode der Einäscherung organischer Stoffe den Gesammtaschegehalt.

---

[1]) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1898, S. 485.

Bei Gerste ist der Gehalt der Asche an Phosphaten von einiger Bedeutung, weil diese in der Bierbereitung als Nährstoffe der Hefe eine Rolle spielen. Der Gehalt an Phosphorsäure wird daher öfter festzustellen sein. In brautechnischen Laboratorien bestimmt man die Phosphorsäure in einer gesonderten, mit Aetzbaryt eingeäscherten Probe nach der Molybdänmethode.

Prüfung der Gerste auf Schwefelung. In Jahren ungünstigen Erntewetters wird die Farbe der Gerstenkörner mehr oder weniger dunkel und um diesen, bei der praktischen Beurtheilung schwerwiegenden Fehler aufzuheben, greift man zur Schwefelung, indem man auf die Gerste die Dämpfe von verbrennendem Schwefel einwirken lässt. Solche Gerste ist zwar selten in ihrer Keimfähigkeit wesentlich geschädigt, doch ist sie gewöhnlich von einer ihrem Aussehen nicht entsprechenden untergeordneten Qualität. Der Nachweis der schwefeligen Säure wird in derselben Weise wie beim Hopfen ausgeführt; aber die Erfahrung hat gezeigt, dass er dadurch nicht immer gelingt, mindestens nur dann, wenn sehr stark geschwefelt war. Um sicher zu gehen, soll man eine grössere Menge — 100—200 g — mit Wasser und etwas Phosphorsäure destilliren und das Destillat in Jodlösung auffangen. Im Destillat wird alsdann die schwefelige Säure als Schwefelsäure gefunden. Dieses Destillat kann auch zur quantitativen Bestimmung der vorhandenen Schwefelsäure dienen, welche aus der schwefeligen Säure entstanden ist.

Stärkemehl wird nach den auf S. 391 ff. angegebenen Methoden bestimmt. Gute Malzgerste soll dünnspelzig, nicht zu stickstoffreich, gut keimfähig und mehlreich sein. Ein hohes Hektolitergewicht giebt keine Garantie für ein aus solcher Gerste gewinnbares extraktreiches Malz.

Malz. Man unterscheidet zunächst drei Typen von Darrmalz für Brauzwecke, 1. helles Malz, welches auch Pilsener genannt wird, keinen Röstgeschmack besitzt und hell-gelbe od. hell-gelbgrüne Würzen giebt, 2. mittelfarbiges, sog. Wiener Malz, mit schwachem Aroma und wein- bis goldgelbe Würze liefernd, 3. dunkles, sogenanntes bayerisches Malz für dunkle Biere mit ausgesprochenem Röstgeschmack und dunkelgoldgelbe Würze liefernd.

Das für Brauzwecke zu verwendende Malz muss mürbe sein, rein schmecken und sich beim Maischen in geschrotenem Zustande bei den für die Diastasewirkung günstigen Temperaturen rasch verzuckern lassen. Die Würze muss klar und rasch filtriren.

Für die technische Verwendung ist maassgebend die Reinheit des Malzes, d. h. Freiheit von fremden Körpern (Unkraut, Steine, oder zerschlagene, angeschimmelte Körner), die Mürbigkeit, die gleichmässige

Beschaffenheit des Mehlkörpers, die Entwicklung des Blattkeimes, welche unter der Spelze leicht zu erkennen ist; das Hektoliter und Korngewicht; der Wassergehalt; der Extraktgehalt; das Verhältniss des Zuckers zu den übrigen Bestandtheilen des Extraktes. Eine weitere Feststellung der stickstoffhaltigen und stickstofffreien, sowie der Mineralbestandtheile eines Malzes oder des Säuregehaltes ist für die praktische Beurtheilung selten erforderlich. Wesentlich ist es, eingedenk der komplicirten Beschaffenheit der Malzmaterie, sich genau an die erprobten Untersuchungsmethoden zu halten. Die Resultate können durch Abweichungen in der Vorbereitung des Materiales sehr variiren. Insbesondere hat sich ergeben, dass verschiedene Art der Schrotung sehr abweichende Ausbeuteergebnisse lieferte, weshalb anlässlich des III. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie 1898 in Wien Vereinbarungen zur Malzuntersuchung[1]) getroffen wurden, welche die im Verkehr mit Malz sehr fühlbaren Differenzen der einzelnen Laboratorien beseitigen sollten und sich bisher bewährt haben.

Malzuntersuchung (vgl. auch S. 398 ff.). Bei der Probenahme ist ein gutes Durchschnittsmuster anzustreben. Lagerndes Malz zieht an der Oberfläche reichlich Wasser an und ändert dadurch auch, abgesehen vom höheren Wassergehalte, durch Umsetzung in der Materie seine Eigenschaften und Zusammensetzung in gewisser Richtung. Man hat daher vor der Probenahme eine gute Durchmischung des ganzen zu untersuchenden Postens vorzunehmen und von verschiedenen Stellen alsdann gleiche Partien zu entnehmen, gut zu mischen und davon erst die Untersuchungsprobe zu nehmen.

Mechanische Analyse: Das Hektolitergewicht und das Gewicht von 1000 Körnern wird wie bei Gerste erhoben.

Für die Praxis stellt man auch die Grösse der Körner fest durch Sortirung auf einer Siebvorrichtung mit Sieben von 2,8—2,5 und 2,2 mm Schlitzweite. Die Korngrösse soll möglichst gross und auch gleichmässig sein.

Die Blattkeimlänge wird durch Abheben der Spelze aus der alsdann sichtbaren Rinne erkannt, die der vorgeschobene Blattkeim bildet. Er soll über die Hälfte des Kornes vorgetreten sein. Bei zu kurzem Blattkeim ist die nöthige Durchlösung des Endosperms nicht erfolgt.

Mehligkeitsprobe. Dieselbe wird mit dem Kornschneider (Farinatom) vorgenommen. Die Kornschneider der verschiedensten Form bestehen im Wesentlichen aus einer Platte mit Vertiefungen zur Aufnahme der Hälfte des Kornes im Querschnitt und einer Schneidvorrichtung

[1]) Vereinbarung zur Malzuntersuchung, München. R. Oldenburg, 1898.

zum Wegschneiden der vorstehenden Hälfte. Man schneidet derart 50—100 Körner durch und prüft die Schnittflächen. Diese sollen bei hellen Malzen mehlig weich, nicht glasig oder hart, oder mit glasigem hartem Rand versehen sein. Bei dunklen Malzen sollen die Schnittflächen mehlig und schwach gebräunt, nicht stark gebräunt oder gar braun glasig sein. Glasige oder auch nur harte, hartschalige Malzkörner geben in der Brauerei schlechte Ausbeuten.

Chemische Analyse: Der Wassergehalt wird durch Trocknen von 5 g zerkleinertem Malz in Wägegläschen in einem gut ventilirten Trockenschrank bei 105° C bestimmt. Das Trocknen soll in 4 Stunden beendigt sein. Feuchtes Malz soll bei einer 80° C nicht übersteigenden Temperatur vorgetrocknet werden.

Diastatische (verflüssigende und verzuckernde) Kraft des Malzes. Diese ist schon früher (S. 398 ff.) behandelt worden.

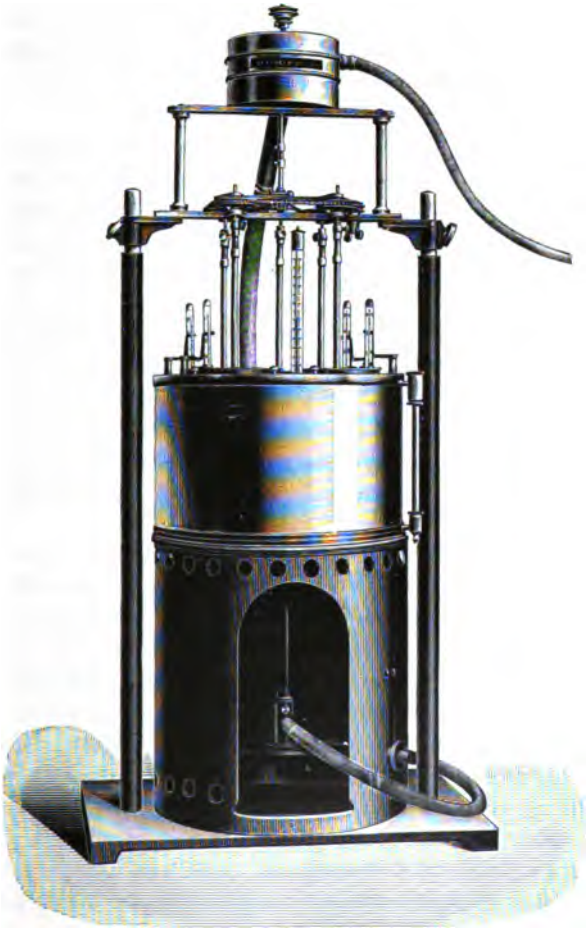
Extraktbestimmung. (Zu dieser, wie überhaupt zu allen Bestimmungen, soll ein genügendes Quantum Malzmehl vorbereitet und in gut verschliessbarem Pulverglas bereit gehalten werden). Man wägt 50 g Malzmehl in einem tarirten Becher ab, übergiesst diese mit 200 ccm Wasser von 45° C und digerirt unter fortwährendem Rühren bei dieser Temperatur im Wasserbade $^1/_2$ Stunde. Alsdann wird die Temperatur in weiteren 25 Minuten auf 70° C gebracht. Bei dieser Temperatur verweilt man 1 Stunde unter ständigem, schwachem Rühren. In zymotechnischen Laboratorien wird zum Maischversuch der beistehende Apparat benützt mit einem durch Wasserturbine oder irgend einen Antrieb bewegten Rührwerk. 10 Minuten, nachdem die Temperatur 70° C erreicht hat, wird die 1. Probe zur Prüfung mit Jod herausgenommen. Ein Tropfen Maische kommt auf eine Gypslamelle oder eine weisse Porzellanplatte und wird mit einem Tropfen Jodlösung versetzt. Die Jodlösung wird aus 2,5 g Jod und 5 g Jodkalium im Liter bereitet. Die Verzuckerung ist als beendet anzusehen, wenn die Jodreaktion nur mehr schwach röthlich oder rein gelb bis bräunlich erscheint. Dunkle Malze geben immer noch eine schwache Reaktion. Die Prüfung wird von 10 zu 10 oder 5 zu 5 Minuten wiederholt und die Zeit von Erreichung der 70° C bis zum Ausbleiben der Jodreaktion notirt. Dies ist die Verzuckerungszeit.

Nach Verlauf einer Stunde des Maischens bei 70° wird der Becher mit Inhalt aus dem Wasserbade genommen, mit 200 ccm kalten Wasser vermischt und rasch auf 15° C heruntergekühlt, worauf man die ganze Maische auf der Waage auf das Gewicht von 450 g bringt.

Die so vorbereitete Maische giebt man sofort ganz auf ein trockenes, im Doppeltrichter enthaltenes Filter, giesst die ersten 100 ccm Filtrat zurück und beobachtet das Filtrat dahin, ob es klar und gut abläuft.

Vom Filtrat bestimmt man im Pyknometer bei 15° C das specifische Gewicht und entnimmt aus der nach der amtlichen Zuckertabelle von K. Windisch berechneten „Tafel zur Ermittelung des Zuckergehaltes wässeriger Zuckerlösungen aus der Dichte bei 15° C, zugleich

Fig. 68.



Extrakttafel für die Untersuchung von Bier, Süssweinen, Likören, Fruchtsäften etc.“[1]) den Extraktgehalt dieser Lösung.

Der Extraktgehalt wird auf Procente der Malztrockensubstanz berechnet, unter Zugrundlage des durch die Wasserbestimmung erhaltenen

[1]) Berlin. Verlag von Julius Springer, 1898; auszüglich oben S. 529 ff.

Wassergehaltes des Malzes und der zugesetzten Wassermenge. Schlecht gelöste Malze geben bei Verwendung von gröberem Schrot bedeutend weniger Extrakt und es kann aus der Grösse dieser Abweichung auch auf die Güte des Malzes geschlossen werden. Bei guten Malzen beträgt die Differenz selten 2%, während sie bei schlechten Malzen bis 5% betragen kann.

In der gewonnenen Würze wird auch der Zuckergehalt oder die Menge der Fehlings Lösung reducirenden Substanzen gewichtsanalytisch nach Soxhlet bestimmt. S. a. a. O.

Zur Berechnung dienen die Tabellen von Wein[1]).

Zur Ermittelung der Stickstoffsubstanzen, des Aschegehaltes u. A. bedient man sich der allgemein üblichen Methoden. Der Extraktgehalt guter Malze schwankt zwischen 74—80% der Trockensubstanz.

Prüfung des Malzes auf Schwefelung wie bei Gerste.

Die Farbe der **Würze** wird auf kolorimetrischem Wege mittelst $^1/_{10}$ Normaljodlösung bestimmt. Mit einer auf Jodlösung gestellten Farblösung aus einer entsprechenden Mischung organischer Farbstoffe erreicht man das gleiche Ziel. Solche Lösungen sind konstanter als Jodlösung und lassen sich den verschiedenen Biertypen besser anpassen. Bekanntlich entspricht die Jodlösung nicht immer der Bier- oder Würzefarbe, welche einerseits mehr in gelb oder gelbbraun, anderseits mehr in grüngelb spielt. Letzteres hauptsächlich bei Würzen für sogenannte Pilsener Biere. Die Jodlösung ist zu röthlich.

Zur Farbbestimmung verwendet man am besten parallelwandige Gläser, von welchen das eine mit der zu untersuchenden Würze (Bier), das andere mit 100 ccm Wasser beschickt wird. Zu dem Wasser wird so lange aus der Bürette Jod- oder Farbflüssigkeit zugetröpfelt, bis das Wasser der Farbe der Würze oder des Bieres gleichkommt. Die Anzahl der Kubikcentimeter verbrauchter Farblösung drücken die Farbe der Würze (Bier) aus. Nach dem Vorgange der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München kann man sich die verschiedenen, den Würzen oder Bieren entsprechenden Farben ein für allemal herstellen und die zu untersuchenden Flüssigkeiten damit vergleichen. Man füllt parallelwandige Gläser mit Wasser, zu welchem steigende Mengen der Normalfarblösung zugesetzt wurden und erhält so eine Skala, welche den Vergleich der Würzefarbe ausserordentlich erleichtert. Man braucht nur die Würze oder das Bier in ein gleich beschaffenes Glas einzufüllen und mit den Farbegläsern zu vergleichen. Zur Farbbestimmung hat man sich auch Kolorimeter aus braunen Glastafeln gefertigt, die zum Vergleich ganz dienlich sind, aber die Genauigkeit der titrimetrischen Methode nicht erreichen.

[1]) Stuttgart. Max Waag. Vgl. auch oben S. 431.

Betriebswürze d h. die durch Kochen der beim Maischprocess gewonnenen Würze mit Hopfen gewonnene Bierwürze, wie solche zur Gährung vorbereitet ist, wird in gleicher Weise wie die bei der Malzuntersuchung resultirende Würze untersucht.

Bier. Die Untersuchung des Bieres d. h. des fertigen gelagerten Bierproduktes erstreckt sich zunächst auf die Ermittelung des Alkohols und noch vorhandenen Extraktantheiles (Extraktrest). Aus den hierbei gewonnenen Zahlen kann man berechnen: die Koncentration der Stammwürze, aus welcher das Bier entstanden ist, dann den Vergährungsgrad. Es ist das diejenige Zahl, welche angiebt wie viel Procent des ursprünglich vorhandenen Extraktes in Alkohol und Kohlensäure übergeführt worden sind.

Als weiter häufig zu bestimmende Bestandtheile sind zu nennen: Zucker, Dextrin, stickstoffhaltige Bestandtheile, Kohlensäure, organische Säuren, Asche (Schwefelsäure, Phosphorsäure), Glycerin; hieran schliesst sich die Bestimmung der Bierfarbe und der Vollmundigkeit. Als abnorme Bestandtheile gelten: schweflige Säure, Süssstoffe (Saccharin, Süssholz), Konservirungsmittel und Neutralisationsmittel.

Specifisches Gewicht. Dieses wird im langhalsigen Pyknometer bei 15 ° C. ermittelt; vgl. S. 444.

Alkoholgehalt. 75 ccm Bier werden genau gewogen und in einen Destillirapparat aus Glas gebracht. Als Vorlage bedient man sich eines langhalsigen Pyknometers für 50 ccm mit einer Skala am Halse, auf deren einzelne Grade der Inhalt berechnet ist. Man destillirt circa 50 ccm in den Pyknometer, wägt, berechnet das spec. Gewicht und sucht den Alkoholgehalt in der Tabelle von K. Windisch (siehe dieselbe S. 528) auf. Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$100 : d = D : x$$

$$x = \frac{D \cdot d}{100}$$

$$G : \frac{D \cdot d}{100} = 100 : A$$

$$A = \frac{D \cdot d}{G}$$

D = Gewicht des Destillates,
d = Alkoholgehalt in Gewichtsprocenten,
G = Gewicht des verwendeten Bieres,
A = Alkoholgehalt des Bieres in Gewichtsprocenten.

Es ist nicht nöthig saure Biere vor der Destillation zu neutralisiren, da der durch die Säure entstehende Fehler gering ist.

Extraktgehalt. Zu dessen Ermittelung kann der Rückstand von der Alkoholdestillation benutzt werden. Man bringt diesen auf das Gewicht des verwendeten Bieres, bestimmt in der gut durchmischten Flüssigkeit das spec. Gewicht, sucht in der Zuckertabelle S. 529 die der Flüssigkeit entsprechenden Extraktprocente und berechnet auf Procente des Bieres.

Extraktgehalt der Würze (Stammwürze). Dieser berechnet sich annähernd durch Verdoppelung des gefundenen Alkohols und Addirung zum festgestellten Extraktgehalt. Genau nach der Formel

$$\frac{100\ (E + 2{,}0665\ A)}{100 + 1{,}0665\ A}$$

Vergährungsgrad (V). Dieser wird aus dem berechneten Stammwürzgehalt (E) und dem noch vorhandenen Extrakt des Bieres (e) nach der Formel erhalten

$$\frac{E : E - e = 100 : V_1}{V_1 = \frac{100\ (E - e)}{E}} = 100 \left(1 - \frac{e}{E}\right).$$

Der Vergährungsgrad des Bieres lässt sich in der Praxis nicht ganz genau reguliren, da er von verschiedenen Faktoren abhängt; doch bewegt er sich gewöhnlich bei Bieren aus hochprocentigen Würzen zwischen 40—45%, bei leichteren Bieren zwischen 44—50%. Lichte Biere haben gewöhnlich einen höheren Vergährungsgrad als dunkle Biere.

Man hält den Vergährungsgrad des Bieres für ein Merkmal zur Beurtheilung der Reife desselben und ist der zulässige Vergährungsgrad in verschiedenen Bierproduktionsländern normirt. Sicherlich ist eine genügend weit vorgeschrittene Vergährung die beste Gewähr für die Haltbarkeit eines Bieres, weil das Vorhandensein von grösseren Mengen vergährbarer Substanz leicht die Veranlassung zu weiter sich fortsetzender Nachgährung wird. Es ist aber fraglich, ob ein nicht sehr hoch vergohrenes Bier weniger bekömmlich ist als ein hochvergohrenes. Ein gut eingebrautes Bier wird, wenn es seine Gährung beendet hat, immerhin einen seiner Extraktzusammensetzung entsprechenden Vergährungsgrad erhalten.

Zuckerbestimmung. Zur Beurtheilung der Haltbarkeit des Bieres wird es häufig erforderlich, den Gehalt an vergährbarer Substanz zu bestimmen. Als solche wird allgemein der Zucker, nach der Reduktionsmethode als Maltose gerechnet, angenommen. Es mag aber hier eingeschaltet werden, dass der nach der Reduktionsmethode bestimmte Zucker nicht allein Zucker im engeren Sinn, sondern auch andere reducirende Bestandtheile des Extraktes umfasst. Ein sicherer Schluss auf die Haltbarbeit eines Bieres aus dem gefundenen gährungsfähigen Zucker

kann demnach wohl nicht gezogen werden. Zur Ausführung der Zuckerbestimmung im Bier bedient man sich der S. 431 angegebenen Methode von Wein, nachdem man das entkohlensäuerte Bier entsprechend verdünnt hat.

Man kann zur Ermittelung der wirklich vergährungsfähigen Substanz auch, und zwar besser, die physiologische Analyse in Anwendung bringen, indem man nach S. 394 das zu untersuchende Bier mit einem Ueberschuss von Hefe, am sichersten Reinhefe, in einem Thermostaten bei 25° C. der Gährung überlässt und nach vollendeter Gährung den Verlust an Extrakt feststellt (Endvergährung).

Diese Methode ist nicht frei von Fehlern, deren Resultate werden aber dessenungeachtet die Möglichkeit einer Nachgährung eher klarstellen als die übliche Ermittelung des Zuckergehaltes.

Dextrin im Biere wird durch die Inversionsmethode nach Sachsse aus Wein's Tabellen bestimmt, nachdem in der Flüssigkeit die entstandene Dextrose gewichtsanalytisch ermittelt wurde.

Die stickstoffhaltigen Verbindungen werden nach Kjeldahl in bekannter Weise bestimmt (vgl. Bd. II, S. 378 ff.). Eine Trennung der im Biere enthaltenen Stickstoffverbindungen des Albumins, der Albumosen, peptonartigen Verbindungen (eigentliche Peptone fehlen) und Amide ist neuerdings versucht worden. Sie wird durch aufeinanderfolgende Fällung mit Zinksulfat und Phosphorwolframsäure bewirkt. Vorläufig hat die derart erweiterte Untersuchung noch keinen praktischen Werth.

Säuregehalt des Bieres. Die Gesammtsäure wird nach Prior[1]) mit Phenolphtaleïn und $^1/_{10}$ Normallauge titrirt. Das Phenolphtaleïn ist frisch zu bereiten aus 10—12 Tropfen der Luck'schen Phenolphtaleïnlösung und 0,2 ccm $^1/_{10}$ Normallauge auf 20 ccm Wasser. 25 — 50 ccm entkohlensäuertes Bier werden im Kölbchen mit der $^1/_{10}$ Normallauge aus der Bürette titrirt und von der Flüssigkeit nach jedem Zusatz circa 6 Tropfen mit einem auf weissem Porzellan aufgelegten Tropfen des Phenolphtaleïns vermischt. Das Ende der Neutralisation wird dadurch angezeigt, dass das mit Alkali versetzte Bier das Phenolphtaleïn nicht mehr entfärbt.

Die flüchtigen Säuren können nach der Weigert'schen[2]) Destillationsmethode im luftverdünnten Raume abdestillirt und durch Titriren mit $^1/_{10}$ Natronlauge bestimmt werden. Gewöhnlich ist der Gehalt der Biere an flüchtigen Säuren sehr gering und erhöht sich nur wesentlich bei verdorbenen Bieren.

Der Kohlensäuregehalt des Bieres ist maassgebend für den

---

[1]) Bayer. Brauerjourn. 1892, S. 387.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie XVIII, S. 207.

Geschmack. Die Kohlensäure ist der beste Geschmacksvermittler und ihr kommen auch hervorragend konservirende Eigenschaften zu. Die quantitative Bestimmung erfolgt nach der Methode von Langer & Schultze[1]). In einem evakuirten Kolben von etwa 1 l Raumgehalt, der vorher tarirt ist, werden aus dem Fass oder aus der Flasche circa 300 ccm Bier eingelassen und gewogen. Dieser Kolben wird mit einem als Rückflusskühler aufgestellten Destillirapparat verbunden, an dessen Ausgang erst Schwefelsäure-Kugelapparate und dann tarirte Kaliapparate für den Durchtritt der Gase aufgestellt sind. Man erwärmt das Bier anfangs mässig, dann stärker, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Nun wird noch etwas Luft durch den ganzen Apparat getrieben, die alle Kohlensäure in den Kaliapparat befördert, und letzterer alsdann gewogen. Die Gewichtszunahme entspricht der vorhandenen Kohlensäure. Ein gutes Bier enthält 0,3—0,4 % Kohlensäure.

Asche. Zur Einäscherung verwende man etwa 50 ccm Bier. Bei sehr extraktreichem Bier empfiehlt es sich, die abgemessene Menge Bier mittelst einer Platinöse mit Hefe zu versetzen und in den Brutofen zu stellen. Nach vollendeter Gährung geht die Einäscherung sehr leicht und glatt vor sich, während sie sonst durch das starke Aufblähen des Extraktes sehr erschwert ist. Langsames Erhitzen — am besten durch einen sogenannten Schwammbrenner — erleichtert sehr die Einäscherung. Die gewonnene Asche eignet sich nicht sehr gut zur Ermittelung einzelner Aschenbestandtheile. Man äschert daher zweckmässig 50 g Bier unter Zusatz von Soda und Salpeter für sich zur Schwefelsäure- und Chlorbestimmung und die gleiche Menge mit Aetzbaryt zur Phosphorsäurebestimmung ein, worauf die weitere Verarbeitung nach den allgemein bekannten Methoden erfolgt, nämlich Bestimmung der Schwefelsäure als Baryumsulfat, des Chlors als Chlorsilber und der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.

Viskosität des Bieres nennt man die Eigenschaft, aus engen Röhren verschieden rasch abzufliessen und Viskosimeter das zur Bestimmung der Viskosität dienende Instrument. Man schliesst daraus auf den Grad der Vollmundigkeit, indem man annimmt, dass ein Bier, das aus dem Viskosimeter rascher ausfliesst, vollmundiger ist als ein solches, welches langsamer ausfliesst. Man kann sich zur Bestimmung der Viskosität des von Aubry verbesserten Reischauer'schen Viskosimeters bedienen[2]). Es besteht aus einer unten in eine Kapillare auslaufenden weiten Pipette, die in ein Temperirgefäss eingesetzt ist, da die Temperatur die Auslaufgeschwindigkeit wesentlicht beeinflusst. In die

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1879, S. 369.
[2]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1897, 395.

Pipette wird zur Prüfung Wasser eingeführt; das Temperirgefäss enthält Wasser von 15° C. Man ermittelt nun die Zeit in Minuten, welche erforderlich ist, bis 50 ccm dest. Wasser in das untergestellte Kölbchen ausgeflossen sind; alsdann füllt man die Pipette mit dem entkohlensäuerten Biere und verfährt in der gleichen Weise. Die Differenz zwischen der Auslaufgeschwindigkeit der gleichen Menge Wasser und Bier giebt die Viskosität des letzteren. Ein besonderer Werth ist der Vollmundigkeitsbestimmung nicht zuzuerkennen und sie bildet sicher keinen exakten Maassstab für das was der Bierkonsument unter dem Namen Vollmundigkeit zu verstehen pflegt.

Farbebestimmung wie bei Malz, S. 546.

Glycerin ist normal in jedem Biere enthalten in einer Menge von nicht mehr als 0,25 %. Die Bestimmung des Glycerins geschieht wie beim Wein (S. 478) aus 50 ccm Bier. Beim Bier, insbesondere bei sehr extraktreichen Bieren, ist der Zuckergehalt und Aschegehalt des gewogenen Rohglycerins zu berücksichtigen und eine der gefundenen Menge derselben entsprechende Korrektur anzubringen.

Konservirungsmittel.

Schweflige Säure ist in den meisten Bieren nachweisbar; es sollen aber grössere Mengen davon nicht vorhanden sein, worüber eine quantitative Bestimmung Aufschluss giebt. Man destillirt 200 ccm mit etwas Phosphorsäure versetztes Bier im Kohlensäurestrom und leitet das Destillat in eine Vorlage mit Jodjodkaliumlösung. Es genügt circa $^1/_3$ abzudestilliren. Lässt sich im Destillat mehr als eine Spur Schwefelsäure nachweisen, so liegt event. ein Zusatz von schwefligsaurem Salz vor, und dann ist eine quantitative Bestimmung erst entscheidend. Es wird angenommen, dass, sofern aus 200 ccm Bier mehr als 10 mg Baryumsulfat resultirt, ein Zusatz von Sulfit erwiesen ist; doch hat die Erfahrung gezeigt, dass durch Zersetzung normaler Schwefelverbindungen im Biere flüchtige Substanzen erzeugt werden können, welche Schwefelsäure im Destillat liefern, und es ist daher bei der Deutung der Reaktion grosse Vorsicht geboten.

Salicylsäure. Nachweis wie beim Wein, S. 495. Das Ausschütteln von Bier ist wegen des sich mit Aether-Petroläther bildenden Schleimes sehr erschwert. Man setze in solchem Falle ein paar Tropfen Alkohol zu.

Borsäure. Man dampft nach Brand mindestens 100 ccm Bier, das schwach alkalisch gemacht wurde, ein und verkohlt dasselbe. Die Kohle wird mit Wasser ausgezogen und auf 1 ccm eingedampft. Nach dem Ansäuern dieses kleinen Flüssigkeitsrestes wird mit einem Streifen Curcumapapier geprüft. Es wird aber wiederholt darauf aufmerksam gemacht, dass aus dem Hopfen Spuren von Borsäure natürlich in das

Bier gelangen und nur eine sehr starke Reaktion sich als ein künstlicher Zusatz deuten lässt. Sicher ist in einem solchen Fall die quantitative Bestimmung der Borsäure als Borfluorkalium nach Thaddee[1]).

Fluor. Man setzt nach Brand[2]) zu 500 ccm entkohlensäuertem Bier 5 ccm Chlorcalcium oder versetzt mit 10 % Kalkwasser bis zur deutlich alkalischen Reaktion, wodurch ein Niederschlag von Fluorcalcium bezw. Kieselfluorcalcium entsteht. Nach 24 stündigem Absetzen wird filtrirt und der Niederschlag getrocknet. Dieser getrocknete Niederschlag wird im Platinschälchen mit konc. Schwefelsäure erwärmt und das Schälchen mit einem tiefen Uhrglas bedeckt, welches mit Aetzgrund überzogen ist und in das Zeichen eingeätzt sind. In das Uhrglas legt man Eisstückchen und einen halb herunterhängenden Wollstrang, der das Eiswasser abzieht. Man kann nach dieser Methode noch 0,25 g Fluor im Hektoliter Bier mit Schärfe nachweisen.

Verfälschung. Saure Biere werden häufig neutralisirt und es ist daher der Nachweis von Neutralisationsmitteln zu führen. Dies ist aus der geringen Zunahme der Asche nicht sicher möglich, weil die Aschenmenge aus dem Rohmaterial und durch das Brauwasser innerhalb weiterer Grenzen schwankt. Nach Späth[3]) werden 500 ccm Bier mit 100 ccm Ammoniak versetzt und 4 — 5 Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag enthält die in Ca O und Mg O gebundene Phosphorsäure. Nach Filtration werden zweimal 60 ccm des Filtrates = je 50 ccm Bier eingedampft und verascht. In der Asche bestimmt man die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.

Ferner werden 250 ccm des Filtrates zur Ausfällung der Phosphorsäure mit 25 ccm Bleiessig geschüttelt, circa 6 Stunden stehen gelassen und filtrirt. Von diesem Filtrat dampft man 200 ccm auf 30 bis 40 ccm ein, verdünnt letztere wieder auf 200 ccm, versetzt mit Essigsäure und leitet Schwefelwasserstoff ein. Nach Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs und Schwefelbleies wird filtrirt. Vom Filtrat dampft man 150 ccm ein und verascht in der Platinschaale. Die resultirende Asche ist rein weiss. Man titrirt ihren Alkaligehalt.

Angenommen, es sei sämmtliche an Kali gebundene Phosphorsäure als primäres Phosphat im Bier enthalten, dann lässt sich aus der gefundenen Menge Phosphorsäure und dem Alkaligehalt der Zusatz von Neutralisationsmitteln berechnen. 0,01 der gefundenen Phosphorsäure entsprechen 0,0191 KH_2PO_4 und 1,4 ccm $^1/_{10}$ N.-Säure und man braucht

---

[1]) Pharmac. Centralh. 1895, S. 249.

[2]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1895, 315.

[3]) Zeitschr. für angewandte Chemie 1898, S. 4.

nur die gefundene Menge Phosphorsäure mit 1,4 zu multipliciren, um die für normale Bierasche erforderliche $^1/_{10}$ N.-Säure zu erfahren.

Hat die Untersuchung einen Mehrverbrauch von Säure ergeben, so entspricht dieser dem zugesetzten Neutralisationsmittel. Zur Neutralisation wird gewöhnlich Natriumbikarbonat angewendet und man berechnet demnach auf dieses: 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Säure = 0,00837 g $NaHCO_3$.

Hopfensurrogate. Es ist bereits erwähnt, dass es kein Ersatzmittel für den Hopfen giebt und es dürften sich daher nur in den seltensten Fällen Hopfensurrogate im Biere nachweisen lassen.

Man nennt als Hopfensurrogate verschiedene Pflanzenbitterstoffe und Alkaloide und Pikrinsäure.

Zum Nachweis von Alkaloiden und Bitterstoffen bedient man sich der Methode von Dragendorff[1]). Man verwende eine grössere Menge Bier, nicht unter 3 Liter, die man mit Seesand oder feinem Quarz oder auch mit gewaschenem Flusssand eindampft, den Rückstand fein zerreibt und mit starkem Alkohol extrahirt. Das zu extrahirende Pulver wird am besten mit Alkohol in der Reibschale zusammengerieben. Eine gute Extraktion erzielt man, wenn man das Bier nur zum dicken Syrup eindampft und diesen in der Reibschaale wiederholt mit starkem Alkohol durchknetet.

Die aus dem Hopfen in das Bier übergehenden Bestandtheile geben Alkaloidreaktionen. Es ist daher bei der Untersuchung der Biere auf alkaloidhaltige Zusätze stets mit einem notorisch reinen Bier ein Vergleichsversuch auszuführen.

Ein Zusatz von Pikrinsäure zum Biere ist kaum je nachgewiesen. Man kann sich zur Prüfung auf einen solchen Zusatz des von Fleck angegebenen Verfahrens[2]) bedienen.

Zuckercouleur, welches zum Färben des Bieres häufig verwendet wird, ist durch keine Methode bisher sicher nachzuweisen.

Süssholz. Dieses soll als Malzsurrogat Verwendung finden. Der Nachweis von Süssholzextrakt im Biere kann nach Kayser[3]) in folgender Weise geschehen. Ein Liter Bier wird auf die Hälfte eingedampft, dann nach dem Erkalten mit einer koncentrirten Bleizuckerlösung versetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht und 12 bis 24 Stunden stehen gelassen. Man filtrirt alsdann durch ein Faltenfilter und wäscht aus, bis das Filtrat von Schwefelsäure nur noch schwach getrübt wird. Nach erfolgtem Auswaschen spült man den Bleiniederschlag in

---

[1]) König, Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel 1893, Bd. II, S. 893.

[2]) Korrespondenzblatt d. Vereins anal. Chemiker 1880, S. 77.

[3]) Zeitschr. f. d. gesammte Brauwesen 1885, S. 166.

den Kochkolben, und zwar so, dass das Ganze circa 300—400 ccm beträgt. Man leitet nun unter Erhitzen auf dem Dampfbade Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Man lässt vollständig erkalten, unter wiederholtem Aufschütteln, filtrirt den Niederschlag ab und wäscht ihn aus, bis das Filtrat keine Schwefelwasserstoffreaktion mehr giebt. Im Schwefelbleiniederschlag ist das Glycyrrhizin enthalten. Dieser Niederschlag wird mit 150 — 200 ccm 50 %-igem Weingeist in einen Kochkolben gespült, zum Sieden erhitzt und filtrirt. Das Filtrat wird bis auf ein Kubikcentimeter eingedampft und mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit tropfenweise versetzt, bis die blassgelbe Farbe der Flüssigkeit in eine braungelbe übergeht; man dunstet dann zur Trockne ein, nimmt mit 2—3 ccm Wasser den Rückstand auf und filtrirt durch ein kleines Faltenfilterchen. Das Filtrat besitzt, selbst wenn weniger als 1 g Süssholz auf einen Liter Bier verwendet worden war, den charakteristischen süssen Geschmack des Süssholzes. Wird die Flüssigkeit mit einem Tropfen Salzsäure angesäuert und einige Minuten im Probirröhrchen im Wasserbade erhitzt, so tritt eine braunflockige Ausscheidung (Glycyrrhetin) auf. Das Filtrat hiervon reducirt Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. Uebrigens dürfte Süssholz zu den seltensten Verfälschungsmitteln gehören.

Süssstoffe (Saccharin, Dulcin) findet man nach der bei der Weinuntersuchung angegebenen Methode S. 494 u. 504. Da der geringste Zusatz von Saccharin oder einem verwandten Süssstoffe durch den Geschmack des Aether-Petroläther-Rückstandes erkannt werden kann und dieser Nachweis sehr sicher ist, so müsssen bei Bier die bitteren Bestandtheile des Hopfens, welche in den ätherischen Auszug gehen, beseitigt werden. Dies gelingt ziemlich gut nach Späth[1]), wenn man zu 500 ccm Bier einige Krystalle von Kupfernitrat fügt, etwas groben, ausgewaschenen Sand und einige Kubikcentimeter Phosphorsäure und dann mit Aether-Petroläther ausschüttelt. Nach dem Eindampfen wird der Rückstand des Auszuges mit einer kleinen Quantität einer sehr verdünnten Auflösung von Natrium-Karbonat aufgenommen und gekostet. Man erkennt noch 0,001 % Saccharin am süssen Geschmack.

Anhang. Die Untersuchung der Nebenstoffe und Abfallstoffe ist, soweit sie deren weitere Verwerthung als Futtermittel betrifft, an anderer Stelle angegeben S. Bd. II, 440 u. f. Es mag nur angeführt werden, dass von den Abfallstoffen zunächst der Putzabfall von Gerste und Malz (Malzkeime, Polirabfall) und die Treber in Betracht kommen, welche vornehmlich als Futtermittel (siese dieselben) verwendet werden.

Für den Brauer kann es nothwendig erscheinen sich davon zu

[1]) Zeitschr. f. ang. Chemie 1893, S. 579.

überzeugen, ob die Treber genügend ausgenutzt sind, oder mit anderen Worten, ob alle extraktbildenden Bestandtheile (Stärkemehl) in die Würze übergegangen sind. Dies ist häufig bei harten Malzen nicht der Fall. Die Untersuchung auf noch vorhandene Extraktbildner wird durch einen Maischversuch eingeleitet, wozu man die Treber (entweder frisch oder bei niedriger Temperatur getrocknet) mit einem kalt bereiteten Auszug aus frischem Malz (100 g Malzmehl mit 500 ccm Wasser) maischt und die Menge des in die Würze übergegangenen Extraktes bestimmt. Durch einen Auswaschungsversuch wird das schon gebildete, aber noch in den Trebern steckende Extrakt ermittelt und aus der Differenz ergiebt sich das aus der Trebermaische entstandene Extrakt.

Durch das Putzen des Malzes auf eigenen Maschinen, sog. Putz- und Polirmaschinen, wird eine Reinigung von den während des Lagerns angesammelten und auf der Oberfläche der Körner sitzenden Verunreinigungen (Schimmelstaub u. dergl.) bezweckt, welche auf den Geschmack des Bieres ungünstig einwirken würden. Man verliert aber bei zu heftiger Einwirkung der Maschine damit auch Extraktbildner und muss sich vom Umfang dieses Verlustes Rechenschaft geben um zu sehen, ob der Vortheil besserer Qualität in Einklang zu dem Verlust steht. Die Untersuchung geschieht durch einen Maischversuch, wozu man 25 g des gut gemischten Abfalles mit 200 g Wasser maischt und die Untersuchung, wie beim Malz angegeben, weiter führt. Da die abgestossenen Hülsen sehr viel Diastase enthalten, geht die Lösung glatt vor sich.

Nebenstoffe. Brauerpech. Das Pech dient dazu, die Fässer in welchen das Bier lagert oder transportiert wird, innen auszukleiden. Es hat den Zweck, die Poren des Holzes zu verstopfen und einen glatten Ueberzug zu geben, der dem Biere nicht gestattet, in das Holz einzudringen, aus welchem es später schwer, selbst durch ergiebiges Auswaschen, herauszubringen wäre. Diese im Holze bleibenden Reste würden nach dem Entleeren des Fasses säuern und eine Infektion von einer Füllung zur andern in verstärktem Grade übertragen; Holz ist der gefährlichste Infektionsträger. Wenn heute noch dort und da ungepichte Transportfässer gebraucht werden, so ist der Reinigung eine vermehrte Aufmerksamkeit angedeihen zu lassen und immerhin die Gefahr einer Infektion noch nicht ausgeschlossen.

Man unterscheidet folgende Pechsorten: 1. Das durch Ausschmelzen des Rohharzes der Fichten und Tannen erhaltene Naturpech. Obwohl es durch Erhitzen in offenen Kesseln vom grössten Theil des Terpentinöls und anderer aromatisch-flüssiger Produkte befreit ist, hat es doch noch einen balsamischen Geruch. Auch der aus Holz- und Rindentheilchen bestehende Rückstand vom Ausschmelzen des Naturpeches (Pechgrieben) ist sehr aromatisch. Er wird mit Harzöl ausgelaugt und

das gewonnene Produkt zur Herstellung von Pechpräparaten verwendet, um diesen den Geruch von Naturpech zu verleihen, eine Manipulation, welche allerdings nur dazu dient, minderwerthigem Produkt das Aroma von reinem Naturpech zu verleihen.

Reines Naturpech ist dunkelorangegelb bis braun, trübe und undurchsichtig. Beim Schmelzen beobachtet man, und dies ist charackteristisch, dunklere griesliche Ausscheidungen. Der Geruch und Geschmack ist harzig, aromatisch und balsamisch. Wegen seines hohen Preises findet heute reines Naturpech nur selten noch Verwendung; dagegen sind Mischungen von solchem mit Kolophonium oder sogenanntem Geigenharz an dessen Stelle getreten.

2. Brauerpech, ein Kompositionspech, dessen Hauptbestandtheil Kolophonium, oder auch überhitztes Kolophonium ist mit oder ohne Zusatz von Naturpech (Pechgriebenextrakt) und mit entsprechenden Mengen von Harzöl oder fetten Oelen und Fetten (Talg, Leinöl, Schweinefett) versetzt, um die dem Kolophonium eigenthümliche Sprödigkeit zu nehmen, welche es zur Herstellung eines elastischen, dauerhaften Ueberzuges im Innern der Fässer ungeeignet machen würde.

3. Transparentpech ist meist wie vorstehend bereitetes, vollkommen klar- und durchsichtiges Kompositionspech.

4. Lagerfasspech oder Transportfasspech sind Produkte, welche nicht scharf unterschieden werden können. Gewöhnlich ist ersteres bei etwas höherer Temperatur schmelzbar, während letzteres einen niedrigen Schmelzpunkt besitzt, dünnflüssiger wird und einen elastischen Ueberzug giebt. Zu Lagerfasspech wird ein Zusatz von Naturpech häufiger genommen als zum Transportfasspech.

Das Pech wird in geschmolzenem Zustande in das Fass eingetragen und das letztere alsdann zur gleichmässigen Vertheilung gerollt oder geschüttelt, worauf man den Ueberschuss des Peches ausfliessen lässt. Nach dem älteren Verfahren wird das Pech im Fass entzündet, damit das alte Pech abgeschmolzen, das Fass gut durchwärmt, und die geschmolzene Pechmaasse dünnflüssig wird, zwecks besserer Vertheilung über die inneren Fasswände. Nach neuerem Verfahren wird heisse Luft oder überhitzter Dampf in die Fässer getrieben oder das in einem besonderen Apparate auf etwa 200° erhitzte und dünnflüssig gewordene Pech in das Fass eingespritzt, wodurch das alte Pech verflüssigt, das Fass gleichmässig durchwärmt und mit einem äusserst dünnen Pechüberzug versehen wird.

Ein gutes Brauerpech muss leicht schmelzen und im Fass einen dünnen, rasch erhärtenden und elastischen Ueberzug geben, der nicht durch Blasen oder Risse unterbrochen wird. Beim Rollen oder Werfen des Fasses darf der Ueberzug nicht abspringen. Es soll nicht spröde

sein, reinen Geruch besitzen, ruhig schmelzen und beim stärkeren Erhitzen rein harzige, nicht ranzige oder stechende Dämpfe entwickeln. Das Pech darf keine Substanzen enthalten, die an das Bier schädliche oder den Geschmack ändernde Bestandtheile abgeben, sei es, dass sie im Biere selbst sich lösen oder bei den hohen Hitzgraden beim Pichen lösliche Zersetzungsprodukte liefern.

Das gut zubereitete Brauerpech giebt an Bier wenig oder keine Geschmacksstoffe ab, wenn es nur die Wände des Fasses überzieht. Im fein vertheilten Zustande aber, z. B. als abgesprungene Splitterchen im Biere schwimmend, löst sich Pech merklich auf und giebt den unangenehmen Pechgeschmack.

Als Fälschungen des Brauerpeches sind alle Manipulationen zu betrachten, welche dazu dienen sollen, ihm das Aussehen von Naturpech zu verleihen, und leider werden die Fabrikanten durch die Anforderungen, die bezüglich der äusseren Merkmale an sie gestellt werden, in den Manipulationen bestärkt, welche geeignet sind, dieses Ziel zu erreichen. Man sucht das aus Kolophonium bereitete Pech undurchsichtig zu machen und ihm eine, dem Naturpech ähnliche Farbe durch Zusatz von Mineralfarben, wie Ocker, reines Eisenoxyd, Chromgelb und dgl., auch organischer Farbstoffe zu verleihen; dazu kommen noch in betrügerischer Absicht gebrauchte Beschwerungsmittel, wie Schwerspath, Sand, Kreide und dgl. Undurchsichtig wird das Kolophoniumpech durch Einblasen von Luft und Wasserdampf vor dem Erstarren gemacht.

Die Untersuchung des Peches hat zunächst festzustellen, ob es sich nach den physikalischen Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich der Schmelzbarkeit, Sprödigkeit für die Zwecke der Brauerei eignet. Alsdann ist die Zusammensetzung zu prüfen und ist der Nachweis schädlicher und zwecks Fälschung gemachter Zusätze zu liefern. J. Brand hat zur Untersuchung des Peches einen Analysengang aufgestellt[1]), der sich in brautechnischen Laboratorien bestens bewährt hat. Man zerschlägt zunächst ein in reine Leinwand eingewickeltes Stück des Peches mit dem Hammer, öffnet die Leinwand rasch und riecht. Auf diese Art lässt sich der dem Pech anhaftende Geruch leicht erkennen und das Vorhandensein von Naturpech feststellen. Der Schmelzpunkt ist durch Einbringen von gröblichem Pechpulver in ein ausgezogenes, unten in der Spitze zugeschmolzenes Glasröhrchen und Eintauchen in allmählich zu erwärmendes Wasser zu ermitteln. Das Glasröhrchen wird an ein als Rührstab dienendes Thermometer befestigt und die Temperatur abgelesen, bei welcher das Pulver anfängt zu sintern und durchsichtig zu werden. Der Schmelzpunkt liegt bei guten Pechen etwa zwischen

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1893, S. 67 u. f.

45—48°; niedriger schmelzende Peche, besonders solche unter 40° sind zu weich. Beim Erhitzen im Reagensglas fliesst ein nicht wasserhaltiges Pech ruhig, wasserhaltiges Pech spratzt. Durch Luft oder Wasserdampf getrübtes Pech bleibt nach dem Erkalten klar (eingerührtes Mineralpulver setzt sich zu Boden), während Naturpech trüb bleibt.

Mineralzusätze werden nach Lösen des Peches in heissem Alkohol und Filtriren auf dem Filter gesammelt und dann näher untersucht. Zur quantitativen Bestimmung derselben verwendet man, je nach deren aus der qualitativen Prüfung schätzbaren Menge 10—50 g Pech. Es ist zu beachten, dass schlecht gemischte Peche an einzelnen Stellen reicher an Mineralmehl sein können, als an andern. Die zu verwendende Probe sei also eine gute Durchschnittsprobe. Das Pech wird zum Transport in Kisten eingegossen, wobei sich Mineralzusätze in die unteren Theile der Kisten setzen, was bei der Probenahme zu beachten ist.

Ein Brauerpech, welches viel Mineralstoffe enthält, ist zu verwerfen, weil im Pechkessel die Mineralstoffe sich leicht zu Boden setzen und wenn davon ins Fass geschöpft wird, der Ueberzug im Fass sich nicht so gleichmässig gestaltet und seinen Zweck nicht vollkommen erfüllt. Farbenzusätze, insbesonders von dem häufig vorkommenden Bleichromat, welches als giftige Farbe vom Nahrungsmittelverkehr ausgeschlossen ist, sind unzulässig. Häufig dürfte das Bleichromat nicht absichtlich zugesetzt werden, sondern nur in dem zum Färben verwendeten Ocker enthalten sein, der mit Chromgelb feuriger gemacht worden ist.

Um zu erkennen, ob ein Pech Fette oder fette Oele enthält, wird es im Verhältniss von 1 : 10 mit Methylalkohol behandelt, in welchem sich das Harz löst, das Fett oder Oel aber ausscheidet. Nach dem Auswaschen kann das Fett identifiziert werden. Zur quantitativen Bestimmung des Fettes in Harzmischungen kann man sich des Verfahrens von Troitschel[1]) bedienen. Das Pech (ca. 3 g) wird in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und in mässig starkem Strome trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach kurzem Einleiten treten Ausscheidungen auf die sich zusammenballen. Nach ca. $^1/_2$ Stunde ist die Flüssigkeit übersättigt. Man bringt die ganze Flüssigkeit in ein grosses Becherglas, spült mit etwas absolutem Alkohol nach, verdünnt mit dest. Wasser auf das Fünffache und kocht solange, bis die ganze Flüssigkeit klar geworden ist. Beim Erkalten erstarrt die Harzmasse auf der Oberfläche. Man zieht die saure Flüssigkeit ab, wäscht das Harz und löst es alsdann in ca. 30—40 ccm Aether. Nachdem man noch einmal mit den

[1]) Journ. anal. u. appl. Chem. 1891, V, 379; siehe auch Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 1893, S. 69.

gleichen Volumen destillirten Wassers gewaschen, schüttelt man mit einer Mischung von 5 ccm 10% weingeistiger Kalilauge und 50 ccm dest. Wasser tüchtig durch. Es entstehen zwei Schichten; die obere ätherische enthält den Ester der betreffenden Fettsäure, die untere die wässerig alkalische Harzseifenlösung. Durch Fällen mit verdünnter Säure lässt sich daraus das reine Harz gewinnen. Die ätherische Lösung wird verdampft und man erhält so den Ester der Fettsäure, der durch Kochen mit 10% weingeistiger Kalilauge leicht verseift wird. Waren dem Peche ausser Fett auch Harz- oder Schmieröl zugegeben, so fallen diese beim Verdünnen der weingeistigen Seifenlösung mit Wasser wieder aus.

Harzöl, Mineralöl, Paraffin. Man verseift das im Alkohol aufgelöste Pech mit dem gleichen Theil einer 10%-igen alkoholischen Kalilauge unter Kochen und verdünnt hierauf mit Wasser. Bleibt die Flüssigkeit klar, so war nur Kolophonium (Naturharz) mit einem ev. Zusatz von fetten Oelen oder Fetten vorhanden. Trübt sich die Flüssigkeit emulsionsartig, so ist Harzöl oder Mineralöl zugegen. Es kann durch Auswaschen isolirt und näher geprüft werden.

Wachshaltige (Pflanzenwachs) und mit Paraffin versetzte Peche lösen sich nicht klar in Alkohol. Das Wachs scheidet sich beim Erkalten der heissen Lösung wieder aus und diese Ausscheidungen können näher geprüft werden. Es giebt also schon die mehr oder mindere Leichtlöslichkeit in Alkohol über solche Beimengungen Aufschluss. Es muss aber hier noch bemerkt werden, dass überhitztes Kolophonium und behufs Reinigung von den flüchtigen Produkten destillirtes Pech seine Löslichkeit in Alkohol theilweise verloren hat. Eine häufig angewendete Methode zur Prüfung des Peches auf Geschmacksstoffe durch Schütteln der gepulverten Probe mit Wasser oder 4%-igem Alkohol (wobei man annimmt, dass letzterer etwa dem alkoholischen Bier entspricht), wird niemals dazu beitragen, ein zuverlässiges Resultat zur Beurtheilung der Brauchbarkeit desselben zum Auspichen der Fässer zu erhalten. Eine von Brand angewendete Methode ist für die Praxis aber nicht ohne Nutzen. Er picht[1]) kleine, ca. 200 ccm fassende Holzfässchen, mit dem auf 300° erhitzten Pech. Man kann an dem erhaltenen Ueberzug dessen Eigenschaften prüfen und wenn man destillirtes Wasser 2 Tage darin stehen lässt, auch einen etwa abgegebenen Pechgeschmack finden.

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 1893, S. 70.

Untersuchung gerbsäurehaltiger Pflanzenstoffe.

Von

Dr. C. Councler,

Prof. der Chemie a. d. Kgl. Forstakademie in Münden.

— —

Vorbemerkung über Gerbstoffbestimmungen.

Die quantitative Analyse hat bei der Bestimmung des Gerbstoffs besondere Schwierigkeiten zu überwinden. Die meisten der gerbenden Substanzen sind noch nicht genügend gekannt, um eine Abscheidung und Wägung derselben entweder im freien Zustande oder in der Form gut charakterisirter Verbindungen zu ermöglichen. Da aber die Technik durchaus einer quantitativen Bestimmung des „Gerbwerths" bedarf, sind zahllose Methoden der Gerbstoffbestimmung aufgetaucht. Den Anforderungen der exakten Wissenschaft genügt keine einzige derselben. Wohl aber kann man für die Praxis brauchbare Resultate erhalten, wenn man „Gerbstoff" definirt als „das, was gerbt, d. h. diejenigen organischen Substanzen, welche durch Haut aus Lösungen aufgenommen werden und deren Trockensubstanzgewicht vermehren." Es werden hierbei in den meisten Fällen mehrere verschiedene chemische Verbindungen sein, welche man unter dem Gesammtnamen „Gerbstoff oder gerbende Substanzen" bestimmt. Die Versuchsstationen haben bisher derartige quantitative Analysen entweder nach der Löwenthal'schen (von v. Schroeder verbesserten) oder nach einer gewichtsanalytischen Methode ausgeführt. Man bringt den Gerbstoff in Lösung und ermittelt entweder

A. den Chamäleonverbrauch, und zwar
   a) in der Kälte (Löwenthal) oder
   b) in der Wärme (Gantter), oder

B. den Trockensubstanzgehalt (gewichtsanalytische Methoden) eines Bruchtheils der Lösung vor und nach dem Ausfällen des Gerbstoffs mittelst Hautpulvers. In beiden Fällen wird der Gerb-

stoff aus der Differenz berechnet. Endlich wird der Gerbstoffgehalt bestimmt C. durch Ermittelung des specifischen Gewichts kalt bereiteter wässeriger Auszüge (Spindelmethode); dieses Verfahren ergiebt ungenaue, für den Praktiker aber doch werthvolle Resultate.

Auch bei identischen Proben kann nach all diesen Verfahren (A bis C) nur dann ein übereinstimmendes Resultat von 2 verschiedenen Chemikern bei Anwendung derselben Methode gefunden werden, wenn beide genau unter den gleichen Bedingungen arbeiten. Für die Löwenthal'sche Methode wurde 1883 eine Vereinbarung unter den meisten betheiligten Laboratorien getroffen, welche noch heute, allerdings nicht mehr von den leitenden Special-Gerbstoffchemikern, vielfach befolgt wird; für das von diesen angenommene gewichtsanalytische Verfahren hat der „Internationale Verband der Chemiker für Lederindustrie" zuerst 1897 in London, dann 1898 in Freiberg (Sachsen) eine Vereinbarung herbeigeführt, welche sich auch auf Bestimmung von Feuchtigkeit u. s. w. erstreckt und zusammenhängend am Schlusse dieses Artikels beschrieben wird. (Das Gantter'sche Verfahren hat wenig Verwendung gefunden; die in der 3. Auflage dieses Werkes gegebene Beschreibung desselben soll daher hier nicht wiederholt werden.)

Alle solche vereinbarten Schablonenmethoden sind wandelbar und werden im Laufe der Zeit verbessert; hier kann nur der gegenwärtige Stand derselben angegeben werden.

Das Hautpulver

als Fällungsmittel ist für die besseren Methoden der Gerbstoffbestimmung von hervorragender Wichtigkeit. Schon die Löwenthal-v. Schröder'sche Methode erforderte möglichst gutes Hautpulver; in noch viel höherem Grade ist dies der Fall beim gewichtsanalytischen Verfahren, am meisten in der von v. Schröder ausgebildeten Art des letzteren. Auch das vorzüglichste Produkt des Handels genügt hier meist noch nicht, man muss es sich selbst weiter reinigen, am besten nach der von R. Koch[1]) gegebenen Vorschrift. — Man wäscht allerbestes käufliches Hautpulver aus in einer weiten, unten mit durchbohrtem Korke geschlossenen Glasröhre, die etwa 100 g locker eingefülltes Hautpulver fasst, und in der dann noch ein Raum von etwa 200 ccm frei bleibt. Dieser nimmt das zum Auswaschen verwendete Wasser auf. Das Wasser wird nach Bedarf von oben aufgegossen, dringt durch das Hautpulver, löst dabei die leicht löslichen organischen Substanzen auf und fliesst dann wieder ab durch die in dem durchbohrten Kork steckende Glasröhre. 2 l Wasser genügen für 100 g Hautpulver.

[1]) Deutsche Gerber-Zeitung 1890, No. 54.

Nach dem Abtropfen des Wassers presst man den Rest desselben so gut als möglich durch Auswinden passender (kleinerer) Mengen Hautpulver in einem trocknen Leinentuch ab, zerkleinert die sich bildenden Ballen, lässt bei gewöhnlicher Temperatur an luftigem Orte trocknen und mahlt dann noch einmal durch. — R. Koch giebt an, dass ein Hautpulver, welches ungereinigt 0,020 g pro 50 ccm lösliche organische Substanzen abgab (7 g mit 100 ccm Wasser behandelt), nach der Reinigung vorstehender Art nur noch 0,006 g pro 50 ccm lösliche organische Substanz hatte (bei gleicher Behandlung).

Wem das Trocknen nicht gut gelingt, der kann durch starken Alkohol das Wasser vor der Trocknung aus dem Hautpulver verdrängen; dann trocknet dasselbe bei gewöhnlicher Stubentemperatur, bedeckt mit Filtrirpapier, leicht und rasch. Das so erhaltene Hautpulver hat zwar ein wenig an Absorptionskraft eingebüsst, jedoch nicht soviel, um seine Anwendbarkeit wesentlich zu beeinträchtigen.

Eine ähnliche Methode, welche sich namentlich zur Darstellung grösserer Mengen gereinigten Hautpulvers eignet, beschrieb A. Bartel[1]).

Zwei Umstände müssen bei der Darstellung von Hautpulver besonders streng beachtet werden: 1. Nur beste, gesunde Haut darf verwendet werden; solche, die einen schwachen Fäulnissprocess durchgemacht hat, ist unbedingt zu verwerfen. 2. Das gereinigte Hautpulver darf nicht mit Hilfe höherer Temperatur getrocknet werden, denn dadurch werden neue Quantitäten von Hautsubstanz löslich in kaltem Wasser, ja das Hautpulver wird dann nicht selten schlechter, als es vor der Reinigung war.

Vor mir liegt ein „Hautpulver für die Analyse“ mit der Angabe: „Korrektionszahl für 14 g nach dem v. Schröder'schen Verfahren 0,139 g“. Es ist gut, dass die betreffende Fabrik eine zuverlässige Angabe derart diesem Hautpulver beifügte. Auf der anderen Seite ist es selbstverständlich ganz unstatthaft, solches Hautpulver, welches ca. 1 % seines Gewichts an kaltes Wasser abgiebt, ohne vorherige gründliche Reinigung zu verwenden; ja es ist zweifelhaft, ob es sich überhaupt noch bis zu dem unerlässlichen Grade der Reinheit werde bringen lassen.

Auf Veranlassung von Dr. Pässler, Vorstand der deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie, stellt neuerdings die Firma Mehner und Stransky in Freiberg (Sachsen) ein für die vereinbarte gewichtsanalytische Methode brauchbares Hautpulver her.

[1]) Deutsche Gerber-Zeitung 1892, No. 56.

A. Aeltere Methoden der Gerbstoffbestimmung.

I. Löwenthal'sche Methode, verbessert durch v. Schroeder[1]).

Princip. Der in Lösung gebrachte Gerbstoff wird durch Chamäleonlösung von bekanntem Wirkungswerthe oxydirt. Aus der Quantität des Chamäleonverbrauchs wird auf die Menge des vorhandenen Gerbstoffs geschlossen. — Da die gerbstoffhaltigen Lösungen im Allgemeinen auch solche reducirende Substanzen enthalten, welche nicht Gerbstoffe sind, wird zuerst der Chamäleonverbrauch (a) der ursprünglichen Lösung, sodann derjenige eines gleichen Volumens der mittelst Hautpulvers von Gerbstoff befreiten Lösung (b) festgestellt. Die Differenz (a—b) ergiebt den Chamäleonverbrauch, welcher der vorhandenen Gerbstoffmenge entspricht.

Erforderliche Chemikalien.

1. Chamäleonlösung. 10 g reinstes übermangansaures Kalium werden in destillirtem Wasser zu 6 l gelöst.

2. Indigolösung. 30 g festes, indigschwefelsaures Natrium werden lufttrocken in 3 l verdünnte Schwefelsäure (1 : 5 Volum) gebracht, dazu 3 l destillirtes Wasser gegeben und stark geschüttelt, bis die Lösung erfolgt ist; alsdann wird filtrirt. Bei jeder Titration werden 20 ccm dieser Indiglösung zu $^3/_4$ l Wasser zugefügt; diese reduciren ca. 10,7 ccm der Chamäleonlösung 1.

3. Hautpulver. Muss weiss, fein wollig sein und darf an kaltes Wasser keine Bestandtheile abgeben, welche Chamäleon reduciren. Zur Sicherheit führt man eine blinde Bestimmung mit 3 g Hautpulver aus.

4. Reinstes Tannin (siehe unter: Feststellung des Titers).

Jede grössere Fabrik chemisch-pharmaceutischer Präparate liefert Chamäleon, indigschwefelsaures Natrium, Hautpulver und Tannin.

Ausführung des Titrirens.

Zu der Indiglösung und Gerbstoff enthaltenden, auf $^3/_4$ l verdünnten Flüssigkeit lässt man aus einer Geissler'schen Glashahnbürette die Chamäleonlösung fliessen.

---

[1]) Bericht über die Verhandlungen der Kommission zur Feststellung einer einheitlichen Methode der Gerbstoffbestimmung. Nebst einer kritischen Originaluntersuchung über die Löwenthal'sche Methode von Prof. Dr. J. v. Schroeder, 1885; im Auszuge: Fresenius' Zeitschr. XXV (1886) S. 121—132.

Vgl. auch Neubauer's Untersuchungen in: Die Schälung der Eichenrinden zu jeder Jahreszeit, von W. Wohmann, C. Neubauer und C. Lotichius, 1873.

Ferner: F. Kathreiner, Dingl. 227, S. 481 u. f.; F. Simand, Dingl. 244, S. 391 u. f.; 246, S. 133—140.

a) Tröpfelmethode. Nach Neubauer stellt man den Hahn der Bürette so ein, dass die Chamäleonlösung langsam tropfenweise (beiläufig 1 Tropfen in der Sekunde) in die zu titrirende Lösung fällt; während des Eintropfens rührt man fortwährend heftig mit einem Glasstabe um, bis eine helle grüne Färbung eingetreten ist. Jetzt dreht man den Hahn ab, setzt in einzelnen, sich ganz langsam folgenden Tropfen Chamäleonlösung zu, rührt um und fährt damit fort, bis die Lösung den letzten grünlichen Schimmer verliert und rein gelb wird.

b) Einkubikcentimeterverfahren. Nach v. Schroeder lässt man immer auf einmal 1 ccm Chamäleonlösung einfliessen und rührt nach jedem Zusatz 5—10 Sekunden stark um. Ist die Flüssigkeit hellgrün geworden, so lässt man vorsichtig nur 2—3 Tropfen auf einmal zufliessen, rührt um und fährt damit fort, bis die Flüssigkeit rein goldgelb erscheint.

Das starkwandige Becherglas, welches die zu titrirende Lösung enthält, stellt man auf eine weisse Porzellanplatte, um das Ende der Reaktion scharf erkennen zu können.

Man hüte sich sorgfältig vor dem Uebertitriren, da ein Zurücktitriren nicht möglich ist.

Bei der Ausführung einer Gerbstoffbestimmung muss man möglichst genau dieselben Bedingungen einhalten wie bei der Titerstellung.

Der Chamäleonverbrauch ist eine Funktion mehrerer Variablen, namentlich ist er abhängig von der Zeit, d. h. der Geschwindigkeit, mit welcher die Chamäleonlösung der zu titrirenden Lösung zugemischt wird.

Hat man also nach der „Tröpfelmethode" den Wirkungswerth einer Chamäleonlösung festgestellt, so muss man nach derselben Methode arbeiten, wenn es sich darum handelt, mit dieser Lösung unter Zugrundelegung des gefundenen Titers (s. w. u.) eine Analyse auszuführen.

Feststellung des Titers der Chamäleonlösung.

Ein möglichst reines Tannin des Handels wird folgendermaassen geprüft. Man löst 2 g lufttrocken zu 1 l und bestimmt den gesammten Chamäleonverbrauch von 10 ccm dieser Lösung (unter Zusatz von Indiglösung, deren bekannter Reduktionswerth abgezogen wird, siehe oben).

Ferner bestimmt man den Chamäleonverbrauch nach dem Behandeln mit Hautpulver [50 ccm der Tanninlösung werden (in einem gut schliessenden Glasgefäss mit Glasstopfen) mit 3 g eingeweichtem und zuvor wieder gut ausgepresstem Hautpulver unter öfterem Umschütteln etwa 18 bis 20 Stunden behandelt, dann filtrirt man und titrirt wieder 10 ccm].

Beträgt der Chamäleonverbrauch des Hautfiltrats nicht mehr als

10 % des Gesammtchamäleonverbrauchs, so ist das Tannin zur Titerstellung brauchbar. Durch Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht bestimmt man den Wassergehalt desselben und berechnet aus dem bereits gemachten Versuch („Gesammtchamäleonverbranch", siehe oben) den Titer nach Trockensubstanz des Tannins; der so erhaltene Titer giebt, mit 1,05 multiplicirt, den wahren Titer.

Dass man den Titer nach Tannin, nicht nach Oxalsäure u. dergl. stellt, hat darin seinen Grund, dass sich bei diesem die Abhängigkeit des Chamäleonverbrauchs von der Ausführung (Schnelligkeit u. s. w.) des Titrirens in gleicher Weise zeigt, wie bei den der Analyse zu unterwerfenden Gerbstofflösungen, während dies bei Oxalsäure, schwefelsaurem Eisenoxydul u. s. w. nicht der Fall ist.

Gang der Gerbstoffanalyse.

1. Bereitung der Gerbstofflösungen.

a) Extrakte löst man in heissem Wasser und filtrirt, wenn nöthig.

b) Rohen Gerbmaterialien (Rinden, Früchten, Hölzern u. s. w.) entzieht man den Gerbstoff am zweckmässigsten mittelst des Tharander Extraktionsapparates (siehe weiter unten). Man bringt die abgepresste Flüssigkeit nach dem Erkalten auf 1 l bei Aichungstemperatur und filtrirt, wenn dieselbe nicht gänzlich klar ist, einen aliquoten Theil.

Zu einer Analyse verwende man

20 g Gerbmaterial, wenn voraussichtlich ca. 5—10 %,
10 - - - - - 10—20 -,
5 - - - noch mehr Procente

Gerbstoff in der zu analysirenden Substanz enthalten sind. Die gerbstoffreichsten Substanzen (Quebrachoextrakt mit 66 und mehr Procentgehalt u. dergl.) können in noch geringerer Quantität (3 g) zur Analyse genommen werden.

Anm. Die Musterziehung ist bei Gerbmaterialien ziemlich schwierig. Am besten lässt sich natürlich aus einem bereits gemahlenen und gut gemischten Material Muster ziehen. Dagegen kann man durch ungeschickte Probeentnahme aus demselben Raummeter Eichenspiegelrinde Muster von 5 und von 10 % Gerbstoffgehalt bekommen. Ueber die zweckmässigste Art, Proben zu entnehmen, sind verschiedene Vorschriften, u. A. von Fr. Kathreiner, gegeben worden[1]).

2. Titriren der Gerbstofflösungen.

Den Gehalt einer wässerigen Lösung an Gerbstoff bestimmt man nach der Löwenthal-v. Schroeder'schen Methode durch Titriren von

[1]) Vgl. auch unter C.: Vereinbartes gewichtsanalytisches Verfahren (Anfang).

10 ccm Lösung (vgl. S. 563) vor und nach dem Ausfällen mit Hautpulver (3 g auf 50 ccm Lösung, wie bei der Feststellung des Titers).

Die Gerbstofflösung muss einen derartigen Gehalt haben, dass 10 ccm derselben 4—10 ccm Chamäleonlösung reduciren (nicht mehr oder noch weniger, da zwischen Gerbstoffgehalt und Chamäleonverbrauch nicht vollständige Proportionalität herrscht).

Extraktionsapparate.

Aus der grossen Zahl derselben seien hier nur erwähnt:

a) die v. Schroeder'sche Presse[1]):

b) die Real'sche Presse; bei beiden ist der Haupttheil aus Zinn hergestellt; die letztere diente früher als Hilfsmittel zur Bestimmung des leichtlöslichen Gerbstoffs.

c) Weit bequemer arbeitet man mit dem Tharander Extraktionsapparat („Flaschenextraktor") von v. Schroeder und R. Koch. — In ein weitmündiges, starkwandiges Glas *B* (s. Fig. 69), welches 200 ccm fasst, bringt man zunächst eine etwa 1 cm hohe Schicht Seesand, der mit heisser Salzsäure und darauf mit Wasser völlig extrahirt, später gut getrocknet ist, sodann das zu extrahirende Gerbmaterial *G*, feuchtet dasselbe mit Wasser an, füllt dann das Gefäss *B* mit Wasser und setzt einen genau schliessenden, doppelt durchbohrten Gummistopfen auf.

Durch die eine Durchbohrung geht eine 2 mal rechtwinklig gebogene Glasröhre *H*, deren eines Ende dicht unter dem Gummistopfen abgeschnitten ist; durch die andere Durchbohrung ist ein ebenfalls rechtwinklig gebogenes Rohr geführt, welches fast bis auf den Boden des Extraktionsgefässes *B* reicht und sich am unteren Ende bauchig erweitert (*F*). Am besten stellt man dasselbe aus einem sog. Glockentrichterrohr her, wie solches für Gasentwicklung häufig gebraucht wird; man steckt selbiges durch die Durchbohrung des Gummistopfens und biegt es sodann rechtwinklig. Die Glocke *F* hat unten einen vorspringenden Rand und ist mit einer doppelten Lage Beuteltuch (Müllergaze) dicht umbunden, so dass zwar Flüssigkeiten, nicht aber feste Stoffe aus *B* nach *F* passiren können. Das untere Ende von *F* ragt bis in den Seesand hinein. Man stellt das gänzlich gefüllte und mit dem die Röhre *H* und den Trichter *F* tragenden Gummistopfen geschlossene Extraktionsgefäss *B* auf Filtrirpapier in das von einem Dreifusse getragene Wasserbad *E*, befestigt den Gummistopfen gänzlich dicht und sicher mittelst eines Champagnerknotens, füllt auch das Rohr *H* mit Wasser und verbindet es bei *b* durch einen Gummischlauch

[1]) Bericht über die Verhandlungen der Kommission betreffend Gerbstoffbestimmung, S. 66.

mit dem Druckrohr *J*, welches aus dem mindestens 2 l Wasser fassenden Reservoir *A* mit Wasser gefüllt wird. *a* und *b* sind mit je 2 Schrauben versehene Quetschhähne[1]), welche den Wasserzufluss zu reguliren oder nach Bedarf abzustellen gestatten. Die Druckhöhe der Wassersäule betrage ca. $1\frac{1}{2}$ m. — Durch den mit ebenfalls 2 Schrauben tragendem

Fig. 69.

Quetschhahn versehenen Gummischlauch bei *c*, der zunächst geschlossen ist, kann das Trichterrohr mit dem rechtwinklig gebogenen, in den Literkolben *C* mündenden Abflussrohr in Verbindung gesetzt werden. — Dieser Apparat gestattet die gesonderte Bestimmung des leicht und schwer löslichen Gerbstoffes, ohne dass man nöthig hat, das Gerbmaterial in einen anderen Apparat zu bringen; nachdem dasselbe bei geöffnetem Quetschhahn *a* und *b*, während *c* geschlossen ist, dem Druck

[1]) Geübte können den Quetschhahn *a* weglassen.

der angegebenen Wassersäule 15 Stunden lang ausgesetzt gewesen ist, hat man nur nöthig, den Quetschhahn bei *c* zu öffnen und den Abfluss so zu reguliren, dass das 1 l fassende Gefäss *C* in 2 Stunden bis zur Marke gefüllt ist. Dieses enthält alsdann den leichtlöslichen Gerbstoff. Man stellt sodann bei *c* den Abfluss fast völlig ab, setzt ein neues Litergefäss unter, erhitzt das Wasserbad *E* durch die untergesetzte Flamme *D* bis zum Sieden und presst nunmehr den schwer lösbaren Gerbstoff (in Lösung) ab.

Will man den Gesammtgerbstoff bestimmen, so wird gleich vom Beginn des Abpressens an das Wasserbad *E* allmählich zum Sieden erhitzt.

Die Löwenthal'sche Methode in der hier beschriebenen Form kann zur Lösung vieler für die Praxis wichtiger Fragen dienen und hatte sich mit Recht sehr eingebürgert. Leider werden jedoch sehr häufig Löwenthal'sche Procente mit Gewichtsprocenten verwechselt. Wenn die Analyse in einer Fichtenrinde 10% Gerbstoff nach Löwenthal findet, so heisst dies: der aus dieser Fichtenrinde extrahirbare Gerbstoff reducirt (unter den bekannten Bedingungen) soviel Chamäleon, wie wenn 10% Tannin in dieser Rinde enthalten wären. Dagegen kann das betreffende Material 17 Gewichtsprocente enthalten. Dass man nicht Sumach mit Fichtenrinde durch Nebeneinanderstellen der Procente Löwenthal's vergleichen könnte, war längst bekannt. Dagegen glaubte man, Sumach mit Sumach u. s. w., überhaupt verschiedene Muster derselben Art Gerbmaterial mit einander auf Grund der Löwenthal'schen Zahlen vergleichen zu können. Untersuchungen der Wiener Versuchsstation[1]) wiesen indess die Unrichtigkeit dieser Voraussetzung nach. Das Verhältniss zwischen Löwenthal'schen Procenten und Gewichtsprocenten ist auch bei ein und demselben Gerbmaterial kein konstantes, namentlich zeigen sich bei Eichen- und Fichtenlohe sehr starke Differenzen bezw. Variationen.

Aehnliches geht aus den Untersuchungen von Zeumer hervor, der im Laboratorium v. Schroeder's arbeitete[2]).

II. Gewichtsanalytische Methoden.

a) Aelteres Verfahren der Wiener Versuchsstation.

F. Simand[3]) hat zuerst unter Anwendung von feinem Hautpulver (bezw. demselben gleichwerthigen Hornschläuchen) genauere gewichtsanalytische Bestimmungen, zunächst von Eichengerbstoff, ausgeführt.

[1]) „Der Gerber" 1887, S. 2 u. f.: Neue Methode der Gerbstoffbestimmung in Gerbmaterialien, verbunden mit dem Nachweise eines principiellen Fehlers der sog. Löwenthal'schen Methode.

[2]) Tharander forstliches Jahrbuch 1886, Bd. 36, S. 141—211.

[3]) Dingl. 1882, 246, S. 41, 42.

Anfang 1886 veröffentlichten F. Simand und B. Weiss[1]) folgende gewichtsanalytische Methode der Gerbstoffextrakt-Analyse, welche noch heutzutage nicht selten Anwendung findet, und aus welcher das neueste vereinbarte Verfahren (s. unter B) hervorgegangen ist.

1. Wasser- und Aschengehalt werden in 2 — 3 g Extrakt bestimmt, indem man zuerst bei 100° bis zum konstanten Gewicht trocknet, sodann vorsichtig einäschert. Man löst alsdann soviel Extrakt in heissem Wasser zu 1 l, dass in 100 ccm der erkalteten und wieder auf 1 l gebrachten, klar filtrirten Lösung 1 — 1,2 g Trockensubstanz enthalten ist.

2. Die in heissem Wasser löslichen Körper bestimmt man alsdann durch Eindampfen von 100 ccm der klar filtrirten Lösung auf dem Wasserbade in einer Platinschale, Trocknen bei 100° und Wägen. Durch Abziehen der Aschenmenge erhält man die lösliche organische Substanz: gerbende Stoffe plus Nichtgerbstoff. Zieht man von der zu 1 l gelösten Extraktmenge Wasser und Asche (nach 1) ab, so erfährt man die entsprechende Quantität löslicher und unlöslicher organischer Substanz. Die Differenz beider ergiebt

3. Die in heissem Wasser unlösliche organische Substanz. Die hierfür gefundenen Zahlen sind im Allgemeinen zu hoch (s. w. u.).

4. Bestimmung des Nichtgerbstoffes. Diese wird ausgeführt mittelst des Procter'schen Hautfilters in der durch die Wiener Versuchsstation verbesserten Form[2]). Eine nicht zu dünnwandige, beiderseits offene, an den Rändern abgeschmolzene Glasröhre, 12 cm hoch und 2,5 cm weit, verschliesst man an einem (dem unteren) Ende durch einen nicht weit in die Röhre hineinreichenden Stopfen und füllt in diese das Hautpulver gleichmässig, ziemlich fest, sodass dasselbe namentlich an der Wand gleichmässig, ohne merkbare Lücken, anliegt. Es werden etwa 6 g Hautpulver verwendet; die oberen 3 cm der Röhre bleiben leer. In dieses obere Ende passt luftdicht ein Gummistopfen, welcher in der Mitte durchbohrt ist. Durch diese Bohrung steckt man, bis wenig unter dem Stöpsel heraus, den kurzen Schenkel einer engen, 2 mal rechtwinklig gebogenen Glasröhre, deren horizontaler Theil nur kurz ist (bis 4 cm), wogegen der wieder abwärts gehende Schenkel doppelt so lang ist als die Hautröhre, und ein Stückchen Gummischlauch an seinem unteren Ende trägt. Nachdem das obere Ende der

---

[1]) „Der Gerber", 1886, No. 272, S. 1 — 3; No. 274, S. 26 — 28; No. 275, S. 39 — 41.

[2]) „Der Gerber", 1887, S. 137. Andere Formen des Hautfilters s. „Der Gerber" 1887, S. 66, (Procter's Original); deutsche Gerber-Zeitung 1890, No. 43 (R. Koch); ferner dies. Artikel, S. 580.

Hautröhre mit dem luftdicht passenden Gummistopfen verschlossen ist, richtet man, ohne weiter den Stöpsel zu bewegen, das Heberrohr so, dass dessen Ende ca. $^1/_2$ cm über dem Hautpulver steht, entfernt den unteren Stöpsel und stellt das so erhaltene Filter in ein enges, mit der Hautröhre gleich hohes Becherglas. In dieses füllt man die gerbstoffhaltige Lösung, lässt stehen, bis sie im Innern der Röhre bis an den Heber gestiegen ist, was nach 1—2 Stunden erfolgt, senkt dann, ohne das Hautrohr ganz aus der Flüssigkeit herauszuheben, das Heberrohr so weit in die farblose, innen stehende Flüssigkeit ein, dass dessen Ende immer noch etwas über der obersten Hautpulverschicht steht, und saugt durch den Schlauch langsam und gleichmässig die Flüssigkeit über die Biegungen des Rohres, bis der Heber von selbst zu wirken anfängt. Man setzt zunächst ein Becherglas unter, bei welchem ein Strich mit dem Schreibdiamant den Raum von 30 ccm markirt; die ersten 30 ccm werden weggegossen, die folgenden 100 ccm eingedampft und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Man wägt, bestimmt den Aschengehalt und wägt wieder. Die Differenz beider Wägungen ergiebt die nicht gerbenden Substanzen.

5. Die gerbenden Substanzen findet man, wenn man von den in heissem Wasser löslichen Körpern (2) den Nichtgerbstoff (4) abzieht.

Später hat die Wiener Versuchsstation dieses Verfahren auch auf rohe Gerbmaterialien (Rinden, Hölzer u. s. w.) anwendbar gemacht[1]). Danach stellt man sich, wie bei den Extrakten, durch Erschöpfen des betr. Materials mit heissem Wasser ebenfalls eine Lösung her, die in 100 ccm 1—1,2 g Trockensubstanz enthält. Mit dieser filtrirten Lösung operirt man dann genau in der gleichen Weise, wie mit der Extraktlösung von gleicher Koncentration (s. oben). Zur Extraktion hat die Wiener Versuchsstation 2 Apparate vorgeschlagen, die auf demselben Principe basiren, wie der Drechsel'sche Extraktionsapparat.

1. (Fig. 70) *A* ist ein weitmündiger, mehr als 1 l fassender Kolben; in diesen ist durch eine Bohrung des Stöpsels der Mantel *B* gesteckt, verfertigt aus Kupferblech, innen verzinnt. Ein niedriger kupferner Ring *C* ist am oberen Ende des Mantels angelöthet; in die dadurch gebildete Rinne passt der Deckel *D*, ebenfalls aus innen verzinntem Kupferblech hergestellt. Ein in der Rinne untergelegter Kautschukring *E* und zwei an diametral einander gegenüberliegenden Stellen befindliche Bajonettverschlüsse gestatten ein dampfdichtes Aufsetzen des

[1]) Neue Methode der Gerbstoffbestimmung, verbunden mit dem Nachweise eines principiellen Fehlers der sogen. Löwenthal'schen Methode, unter Mitwirkung von Dir. W. Eitner, F. Simand, J. Meerkatz, bearbeitet von Berthold Weiss, „Gerber" 1887, No. 296, S. 1—6.

Deckels an den Mantel. Oben schliesst den Deckel ein Korkpfropfen, durch welchen ein ziemlich weites Glasrohr zum Rückflusskühler führt. Inwendig ist an dem Deckel eine runde Zinnplatte *F* angelöthet, die rings gegen die Mitte zu etwas abwärts gebogen und mit etwa linsengrossen Oeffnungen versehen ist, damit die kondensirten Wassertropfen nach allen Seiten herabfallen. In dem von Mantel und Deckel gebildeten Raume steht auf drei Füssen das Gefäss *G* zur Aufnahme des Materials. Dieses Gefäss, sowie das von einer Oeffnung im Boden ausgehende heberförmige Ausflussrohr und der nahe über dem eigentlichen Boden befindliche, fein durchlöcherte Siebboden *H* sind aus Zinn hergestellt. Das Gefäss *G* ist so gross, dass es bequem das erforderliche Quantum Lohe fasst; wird ein reichhaltigeres Material extrahirt, so setzt man ein gleiches, aber etwa 2 cm niedrigeres Gefäss ein (Bezugsquelle: Stefan Baumann, Wien VIII, Florianigasse 11).

Fig. 70.

Der 2. Apparat, aus Glas gearbeitet, fusst wesentlich auf dem gleichen Princip und bietet keine besonderen Vortheile, ist vielmehr leichter zerbrechlich. Günstig wirkt es bei beiden Apparaten, dass die gerbstoffhaltige Lösung nicht mit der zu extrahirenden Substanz in Berührung gekocht wird.

Meist wird die gewogene Menge Material am Abend eingefüllt, über Nacht mit soviel Wasser, als das Gefäss ohne Ablaufen fasst, stehen gelassen und am anderen Tage durch Erhitzen des Wassers in *A* extrahirt, bis die Flüssigkeit farblos abläuft. — Nach Eitner, Weiss und Gen. sollen von Fichten- und Eichenrinde, Quebrachoholz u. s. w. 50 bis 60 g, von Knoppern, Valonea u. s. w. 20 bis 25 g extrahirt werden; hierbei soll man, unbeschadet der Richtigkeit der Resultate, die gerbstoffhaltige Lösung kochen können. Diese letztere Behauptung scheint nicht übereinstimmend mit den Resultaten, welche Neubauer[1]) u. A. für Eichenrinde erhielten.

v. Schroeder[2]) wies durch ganze Reihen von Versuchen nach, wie bei Gerbstoffbestimmungen mit so starken Lösungen, wie dies Verfahren sie vorschreibt, sehr erhebliche Differenzen entstehen können durch Ausscheidung wechselnder Mengen schwerlöslichen Gerbstoffs, sowie durch

[1]) Die Schälung von Eichenrinden u. s. w., S. 48.
[2]) Dingl. 269, S. 38 u. flgd.

Gerbstoffabsorption seitens des Filtrirpapiers. Stellt man sich z. B. Lösungen von Extrakten her, so wird bei im Uebrigen ganz gleichmässigem Verfahren die Menge des Unlöslichen um so grösser gefunden, je koncentrirtere Lösungen man verwendet, da sich ceteris paribus aus koncentrirten Lösungen mehr schwerlöslicher Gerbstoff ausscheidet, als aus verdünnten. Wenn hiergegen eingewendet worden ist, der Gerber arbeite ja nicht mit verdünnteren Lösungen, als sie diese Methode (IIa) anwendet, was diese also als unlöslich bestimme, habe für ihn auch keinen Werth, so ist dieser Einwand nicht stichhaltig. Der Chemiker muss den thatsächlichen Gerbstoffgehalt ermitteln; wieviel der Gerber davon für seine Zwecke nutzbar herausbringt, ist Sache des Letzteren. Sonst würde man dahin kommen, dass der Chemiker in einer Rinde von 11 % Gerbstoffgehalt nur 8 % angäbe, wenn er voraussieht, dass der Gerber nicht mehr herauszubringen versteht. v. Schroeder hat daher ein anderes Verfahren der gewichtsanalytischen Gerbstoffbestimmung angewendet, bei welchem man den vorhandenen Gerbstoff vollständiger in Lösung bekommt.

b) Gewichtsanalytisches Verfahren von Schroeder's.

v. Schroeder[1]) wendet Lösungen an, welche viel verdünnter sind, als die bei dem Wiener Verfahren (s. IIa) gebrauchten, nämlich nur von der Koncentration, wie sie bei der Titration nach Löwenthal verwendet werden (s. S. 565); die Herstellung der Lösungen ist also die gleiche, wie bei dem verbesserten Löwenthal'schen Verfahren (s. o.). Man bringt die Lösung bei der Aichungstemperatur des Gefässes auf 1 l, filtrirt, dampft 100 ccm auf dem Wasserbade ein, trocknet bis zur Gewichtskonstanz bei 100° und wägt. So erhält man die Gesammtmenge der in Lösung befindlichen Stoffe. Man äschert den Rückstand ein und bestimmt das Gewicht der Asche, welches abgezogen wird; hierdurch erhält man das Gewicht der organischen Stoffe in 100 ccm Lösung (= G + N). Addirt man die Gesammtmenge der gelösten Stoffe und die Feuchtigkeitsmenge in Procenten der zu untersuchenden Substanz und zieht die Summe von 100 ab, so ergiebt sich indirekt das „Unlösliche" bezw. Ungelöste. Dann digerirt man 200 ccm der filtrirten Lösung zunächst mit 10 g gereinigten Hautpulvers (s. S. 561) $^1/_2$ — 1 Stunde lang unter häufigem Umschütteln, filtrirt durch ein Leinwandfilter, presst ab und behandelt das Filtrat noch 20 — 24 Stunden mit 4 g Hautpulver. Hierauf wird zuerst durch ein kleines Leinwandfilter, sodann durch gutes Filtrirpapier filtrirt. 100 ccm Filtrat werden eingedampft, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gewogen, und die Menge der Asche

[1]) Dingl. 269, S. 38 u. flgd.

ermittelt, die dann abgezogen wird. So erhält man die organischen Nichtgerbstoffe (N); von diesen muss immer die geringe Menge der aus dem Hautpulver gelösten organischen Stoffe, die bei einem gleichen Versuche mit destillirtem Wasser in Lösung geht, abgezogen werden.

Zieht man vom Gesammtgewicht der gelösten organischen Stoffe (G + N) das Gewicht der „Nichtgerbstoffe" (N) ab, so erhält man das Gewicht (G) der gerbenden Stoffe.

Ich habe mich durch eine grosse Zahl von nach diesem Verfahren ausgeführten Versuchen von dessen Brauchbarkeit überzeugt; keine andere Methode hat mir so konstante Resultate ergeben. Ihrer allgemeinen Anwendung steht entgegen, dass sie sehr hohe Anforderungen an Qualität und Quantität des zu verwendenden Hautpulvers stellt, und dass schon kleine Fehler bei der Analyse das Resultat derselben wesentlich beeinflussen.

III. Die aräometrische (Spindel-) Methode.

Eine höchst einfache Methode, nur zur annähernden Bewerthung von Gerbmaterialien, die für den Praktiker meist reichlich genügt, hat v. Schroeder angegeben. Eine gewogene Menge (für jede Art Gerbmaterial vorgeschrieben, 50 g, 100 g etc.) des zu untersuchenden, bis zu einem bestimmten Feinheitsgrade zerkleinerten Materials wird mit 1 l kaltem Wasser in einem weitmündigen, fest zu verschliessenden Pulverglase 24 Stunden digerirt. Man filtrirt und bestimmt das specifische Gewicht durch eine Bauméspindel von sehr feiner Theilung. Die Resultate, welche man unter gehöriger Berücksichtigung der Temperatur erhält, sind über Erwarten befriedigend. Für jedes Gerbmaterial sind besondere Tabellen zur Bestimmung des Gerbstoffsgehaltes aus den Hundertstel-Baumégraden von v. Schroeder gegeben worden[1]); bezüglich der Einzelheiten verweise ich auf die Originalabhandlungen:

Einfache Methode zur Bewerthung von Eichenrinde: Deutsche Gerber-Zeitung 1889, No. 70, 72; Fichtenrinde: ebenda, 97, 98; Mimosenrinde: 103, 104; Valonea: 1890, No. 46, 47; Myrobalanen: 49, 50; Sumach: 52, 53; Dividivi: 58, 59; Algarobilla: 64. Correktion der Ablesungen nach der Temperatur: No. 96.

Die 2 dazu nöthigen Aräometer (von 0—2 bezw. bis 5° Bé.) können z. B. von Fr. Hugershoff, Leipzig, bezogen werden.

---

[1]) Gerberei-Chemie. Sammlung von Aufsätzen von Prof. v. Schroeder, 1898 herausgeg., S. 259, 300 und figd. Die „Spindelmethode" ist auch besonders erschienen unter dem Titel: Einfache Methode zur Bewerthung der Gerbmaterialien. Praktische Anleitung für Gerber u. s. w.

IV. Anhang.

1. Feuchtigkeitsbestimmung. 2—3 g Gerbmaterial trocknet man bei 100—110° bis zum konstanten Gewicht und berechnet aus dem Gewichtsverlust den Feuchtigkeitsgehalt in Procenten.

Da die Gerbmaterialien im Allgemeinen einen nach Jahreszeit, Luftfeuchtigkeit u. s. w. wechselnden Wassergehalt zeigen, so gehört die Feuchtigkeitsbestimmung nothwendig zur Analyse eines Gerbmaterials. Um die Resultate zweier Analytiker, gefunden für dasselbe Material, vergleichen zu können, muss man die für Gerbstoff gefundenen Zahlen auf den gleichen Feuchtigkeitsgehalt umrechnen. Die Angabe des Prozentgehaltes an Gerbstoff, berechnet auf 100 Theile wasserfreier Substanz (Trockensubstanz), hat oft wenig Werth für die Technik. Manche rechnen die für Gerbstoff gefundenen Prozentzahlen um auf einen „durchschnittlichen Wassergehalt". Nach Versuchen von v. Schroeder[1]) beträgt derselbe für Sumach 12%, Eichenlohe 13%, für Fichtenrinde, Mimosenrinde, Valonea und Quebrachoholz 14,5, Algarobilla, Dividivi 13,5, Rove 15, Knoppern 16,5% u. s. w.

So bequem diese umgerechneten Zahlen häufig für den Gerber sind, so muss doch immer festgehalten werden, dass sie nur Näherungswerthe sein können. Schon innerhalb Deutschlands schwanken die Feuchtigkeitsgehalte je nach der Luftfeuchtigkeit u. s. w. recht bedeutend; in anderen, namentlich heissen Ländern können obige Zahlen noch weniger Geltung beanspruchen. Der Chemiker giebt am besten nur die thatsächlich gefundenen Zahlen für Feuchtigkeitsgehalt u. s. w. an.

2. Bestimmung der zuckerähnlichen Stoffe.

Man fällt aus den zu untersuchenden, wie gewöhnlich durch Extraktion oder direkte Lösung erhaltenen gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten den Gerbstoff durch essigsaures Blei, entbleit mit schwefelsaurem Kalium oder Natrium und bestimmt im Filtrate die zuckerähnlichen Stoffe (als Traubenzucker zu berechnen) nach Allihn oder Soxhlet.

B. Neuestes vereinbartes Verfahren der Gerbstoffbestimmung, nach den Beschlüssen der internationalen Konferenz der Chemiker für Lederindustrie

(London 1897, Freiberg in Sachsen 1898)[2]).

Anm. Diese Angaben mussten zum grössten Theile wörtlich den Berichten über die Gerbstoffchemiker-Conferenzen, besonders die erste

[1]) Deutsche Gerber-Zeitung 1888, No. 61; Gerberei-Chemie, S. 46.

[2]) Verf. ist Herrn Dr. Paessler in Freiberg, Vorstand der deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie, für gütige Gewähr von Auskunft und Litteratur sehr verpflichtet.

zu London, entnommen werden. Zusätze sind nur da gemacht worden, wo dies zum Verständnisse unerlässlich erschien.

I. Probenahme vom ganzen Waarenposten.

Bei ***flüssigen Extrakten*** müssen mindestens 5% der Fässer so ausgewählt werden, dass deren laufende Nummern möglichst weit auseinander liegen. Von diesen nimmt man die 2 obersten Reifen und den Deckel ab; dann ist mit einem geeigneten Rührer (zweckmässig ist eine kräftige, hölzerne Stange, die an ihrem Ende eine kreisförmige, durchlöcherte Scheibe trägt) der Inhalt gründlich zu mischen und besonders Rücksicht darauf zu nehmen, dass auch aller den Böden und Seiten anhängende Absatz gleichmässig daruntergerührt wird. Alle Muster müssen in Gegenwart einer verantwortlichen Person gezogen werden.

Bei ***Gambier und dickteigförmigen Extrakten*** wird die Probe von nicht weniger als 5% der Blöcke gezogen und zwar in der Weise, dass aus jedem Blocke, an 7 Stellen desselben, mit einem röhrenförmigen Instrumente, das den Block in seiner ganzen Dicke durchdringen soll, Muster entnommen werden. Ein solches Instrument aus Messing, ganz wie ein Korkbohrer gestaltet, jedoch etwa 36 cm lang und mit ca. 3 cm im Durchmesser haltendem Rohr, ist von Fr. Kathreiner angegeben worden; durch Kolben oder Stössel aus massivem Messing oder Holz stösst man die im Rohr dieses Probeziehers befindliche Masse heraus, welche als Probe genommen ist[1]).

Feste Extrakte, ebenfalls von 5% des Waarenpostens und in genügender Menge (um ein brauchbares Durchschnittsmuster zu geben) von dessen äusseren und inneren Theilen genommen, sollen klein geschlagen werden.

In letzteren beiden Fällen sind die Muster rasch zu mischen, und sofort in eine luftdichte Büchse zu verschliessen, zu siegeln und mit Aufschrift zu versehen.

Von ***Valonea, Algarobilla*** und ***allen übrigen Gerbmaterialien,*** welche Staub oder Fasern enthalten, sollen die Muster gezogen werden, indem man zum wenigsten von 5% der Säcke deren Inhalt auf einem glatten, sauberen Boden in Lagen (Schichten) über einander ausbreitet. Aus diesem Haufen werden nun, senkrecht zu dessen Oberfläche und bis zum Boden greifend, an mehreren Stellen Muster entnommen und diese gut gemischt. Wo dies nicht geschehen kann, muss das Muster aus der Mitte einer genügenden Anzahl von Säcken genommen werden. Während

[1]) Abbildung und genaue Beschreibung siehe H. R. Procter and J. G. Parker, International Association of Leather Trades Chemists. First Conference, London 1897, p. 122.

es sich empfiehlt, Valonea und die meisten übrigen Materialien dem Chemiker gemahlen zu übersenden, ist es jedoch vorzuziehen, dass Dividivi und Algarobilla ungemahlen seien.

Bei Rinde, die ungeschnitten ist, und bei anderen Gerbmaterialien in Bündeln, werden von mindestens 3% derselben aus deren Mitte kurze Abschnitte entnommen, mit einer Säge oder scharfem Beile. Gute Mischung und Verpackung ist auch hier selbstverständlich.

Muster, welche mehr als einem Chemiker zur Beurtheilung vorgelegt werden sollen, müssen als ein einziges Muster gezogen, gut gemischt und in die erforderliche Anzahl von Antheilen (nicht weniger als drei) zerlegt werden, welche sofort passend zu verpacken, zu versiegeln und mit Aufschrift zu versehen sind.

II. Vorbereitung der Proben für die Analyse.

Flüssige Extrakte müssen unmittelbar vor dem Auswägen (welches raschestens geschehen soll, um Verlust von Feuchtigkeit zu vermeiden) nochmals flink und gründlich gemischt werden. Dicke Extrakte, welche sonst nicht gemischt werden können, mögen auf 50° C. erwärmt und gerührt werden, sind aber hierauf rasch abzukühlen, ehe sie gewogen werden. Dass diese Behandlung vorgenommen sei, ist in dem analytischen Berichte ausdrücklich anzugeben.

Feste Extrakte sollen gröblich gepulvert und gut gemischt werden.

Teigige Extrakte werden rasch in einer Reibschale gemischt, und die erforderliche Menge wird so rasch als möglich ausgewogen, um Feuchtigkeitsverlust zu vermeiden.

Wenn Extrakte ***theilweise trocken und theilweise feucht sind,*** so dass keines der oben genannten Verfahren angewandt werden kann, soll das ganze Muster gewogen und bei gewöhnlicher Temperatur so weit getrocknet werden, dass es gepulvert werden kann. Hierauf wird es wieder gewogen, und der Gewichtsverlust als Feuchtigkeit in Rechnung gebracht.

In Fällen, wie bei Gambier, wo es nicht möglich ist, durch Mahlung oder andere mechanische Mittel die Bestandtheile des Musters gründlich zu mischen, ist es erlaubt, das Ganze oder einen grossen Theil desselben in einer kleinen Menge heissen Wassers zu lösen und, unmittelbar nach gründlichem Durchmischen, einen Antheil der starken Lösung zur Analyse auszuwägen.

Von Rinden und anderen festen Gerbmaterialien soll das ganze Muster, oder nicht weniger als 250 g, in einer Mühle so fein gemahlen werden, dass es durch ein Sieb geht, das 5 Drähte auf den Centimeter, also 25 Löcher im Quadratcentimeter hat. Wenn Materialien, wie

manche Rinden und Dividivi, faserige Antheile enthalten, die nicht so fein gemahlen werden können, soll das gemahlene Muster gesiebt werden; nun wägt man den durch das Sieb gegangenen und den auf dem Sieb gebliebenen Antheil jeden für sich, und vereinigt dann für die Analyse die entsprechenden Gewichtsmengen der beiden Antheile.

III. Herstellung des Auszuges.

Die Stärke der Gerbstofflösung soll so bemessen sein, dass der Rückstand von verdampften 100 ccm derselben zwischen 0,6 und 0,8 g beträgt.

Die Menge der einzuwägenden Extrakte soll eine bestimmte sein, damit, falls verschiedene Chemiker dasselbe Material zu analysiren haben, mit Lösungen von gleicher Koncentration gearbeitet wird, und in Folge dessen die nicht zu vermeidenden Fehlerquellen die gleichen sind. Daher sollen im Allgemeinen

bei festen Extrakten Mengen innerhalb der Grenzen von	9—10 g
bei teigförmigen von über 1,2 specif. Gew.	14,5—15,5 -
bei flüssigen von mehr als 1,5 sp. Gew.	17,5—18,5 -
bei flüssigen von unter 1,5 sp. Gew.	19,5—20,5 -

eingewägt werden. Oberste Regel muss jedoch sein, dass der Trockenrückstand von 100 ccm der zu analysirenden Gerbstofflösung (Extraktlösung u. s. w.) 0,6 bis 0,8 g betrage.

Für Rinden und andere rohe vegetabilische Gerbmaterialien sind von Paessler (zur Erzielung der eben angegebenen Koncentration) folgende Zahlen vorgeschlagen worden: Für Algarobilla 12 g, Canaigre 16, Dividivi 14, Eichenlohe 30, Eichenholz 50, Fichtenlohe 30, Garouille 18, Hemlockrinde 30, Kastanienholz 50, Knoppern 18, Mimosa 16, Myrobalanen 18, Quebracho 18, Rove und die übrigen Gallen im Allgemeinen 16, Sumach 18, Valonea 16 (Trillo 12), Weidenlohe 30, gebrauchte Materialien 40 g.

Auflösung von Extrakten.

Eine genügende Menge soll in einer bedeckten Schale oder in einem bedeckten Becherglas abgewogen und von da aus nach und nach mit einem Liter kochendem Wasser in einen Literkolben übergespült werden. Nachdem man gut umgeschüttelt hat, bringt man die Flasche unter laufendes, kaltes Wasser, oder kühlt anderweitig rasch auf womöglich 17,5° C., jedenfalls aber auf eine Temperatur zwischen 15 und 20° C. herunter (aber nicht noch weiter!), füllt bis zur Marke auf, mischt gründlich und schreitet sofort zur Filtration.

Die Filtration soll durch Schleicher und Schüll's Filtrir-

papier No. 602 geschehen. Die ersten 150 oder 200 ccm des Filtrats werden weggeschüttet oder zur Bestimmung der Nichtgerbstoffe verwendet. Die Verwendung von Kaolin zur Klärung der Lösungen ist nicht gestattet.

Ausziehen fester Gerbmaterialien (Rinden u. s. w.).

Von diesen wird soviel abgewogen, dass eine Lösung von vorgeschriebener Stärke entsteht (s. o., 0,6—0,8 Trockenrückstand in 100 ccm). Nicht weniger als 500 ccm des Auszuges sollen hergestellt werden bei einer Temperatur, die 50° C. nicht übersteigt, worauf dann dieselbe auf 100° erhöht wird. Man setzt das Ausziehen so lange fort, bis das Durchlaufende frei von Gerbstoff ist, und macht das Ganze dann zu einem Liter, wobei, wenn es nöthig ist, die schwächeren Antheile der Lösung durch Abdampfen in einem Kolben eingeengt werden, auf dessen Hals ein Trichter gesetzt ist.

Bei der Extraktion fester Gerbmaterialien ist die Anwendung des Apparates von B. Weiss[1]), welcher im Prinzip dem von Soxhlet zur Fettbestimmung angegebenen ähnelt, nicht verboten.

Der Koch'sche Extraktionsapparat („Flaschenextraktor", s. S. 567) darf verwendet werden; der Messkolben, in welchen bei diesem die Lösung abfliesst, darf aber während der Extraktion nicht gekühlt werden.

Aehnlich dem Koch'schen Extraktionsapparate ist der „Heberextraktor", zur Anwendung der sogen. „Becherglasmethode", beschrieben von Procter[2]), welche von den englischen Chemikern vielfach bevorzugt wird. Das zu extrahirende Material wird in einem offenen Becherglase von fast $^1/_2$ l (16 Unzen) Inhalt in ein Wasserbad gestellt. Dicht über dem Boden dieses Glases befindet sich ein Glockentrichter, der an seinem breiten Ende mit Seidengaze überbunden ist. Derselbe wird umgeben von einer ca. 2 cm hohen Schicht extrahirten Seesandes, über diesem liegt das Gerbmaterial.

Das lange Rohr des Trichters ist zweimal rechtwinklig gebogen und bildet so einen Heber, dessen langes, äusseres Ende noch durch ein Glasrohr verlängert wird. Man befestigt dieses mittelst eines kurzen Kautschukschlauches, an welchem sich ein Schraubenquetschhahn befindet, um den Abfluss damit reguliren zu können. Das Gerbmaterial überschichtet man mit kaltem Wasser und lässt dies über Nacht oder doch einige Stunden einziehen. Dann erhitzt man das Wasserbad und setzt den Heber in Thätigkeit, indem man vorsichtig ansaugt. Etwa

---

[1]) Abbildung s. S. 571.

[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, 331; Bericht über die Verhandlungen der Londoner Gerbstoffchemiker-Konferenz, S. 75 u. figd. (englisch).

250 ccm sollen ablaufen, ehe die Temperatur 30° (nach Anderen 500 ccm, ehe dieselbe 50°) übersteigt[1]); dann erhöht man dieselbe allmählich auf 100°. Sind etwa 800 ccm durchgelaufen, so nimmt man die auffangende Literflasche weg und setzt dafür eine neue unter. Man fährt mit der Extraktion fort, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos und gerbstofffrei ist; die ganze Procedur dauert wenigstens 2 Stunden. Der Inhalt der zweiten Flasche wird nun durch Eindampfen auf ein kleines Volumen gebracht, indem man in einer Flasche kocht, in deren Hals ein Trichter eingesetzt ist, um der Luft den Zutritt zu erschweren. Die so eingeengte Lösung fügt man dann zu derjenigen in der ersten Literflasche.

Nach Dr. Parker wird das erste Becherglas voll Flüssigkeit kalt extrahirt, dann warmes Wasser aufgegossen und das Wasserbad auf 40—50° C. geheizt; beim weiteren Fortschreiten der Extraktion wird schliesslich das Wasserbad bis zum Sieden erhitzt.

IV. Bestimmung der „Gerbenden Stoffe" und „Nichtgerbstoffe" u. s. w.

1. Gesammtlösliches. 100 ccm der klar filtrirten Gerbstofflösung, oder auch eine kleinere Menge, wenn die angewendete analystische Waage von genügender Empfindlichkeit ist, sollen in einer offenen, gewogenen Schale von Platin, Normalglas, Porzellan oder Nickel auf dem Wasserbade eingedampft werden. Dann soll der Rückstand bis zu gleichbleibendem Gewichte im Luftbade zwischen 100 und 105° C. getrocknet werden (oder bei nicht mehr als 100° im Vacuum), wobei (nöthigenfalls durch Ueberdecken von Filtrirpapier) Sorge zu tragen ist, dass kein Verlust durch Abspringen des Rückstandes entsteht.

Bei der Bestimmung dieses Gesammtrückstandes, sowie auch der Nichtgerbstoffe, zeigte es sich häufig, dass beim Trocknen der Verdampfungsrückstände in Folge von Einwirkung der Luft — welche z. B. bei Quebrachogerbstoff nach Versuchen einen Theil des Wasserstoffs durch Oxydation hinwegnimmt — eine Gewichtskonstanz nicht zu erreichen ist. Die internationale Association der Lederindustrie-Chemiker empfiehlt daher dringend, zur Bestimmung des Rückstandes der Gerbstofflösungen und der Nichtgerbstoffe Vacuumöfen oder ähnliche Apparate zu verwenden.

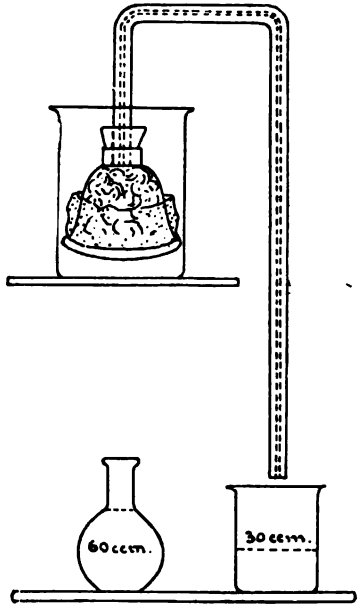
2. Nichtgerbstoffe. Bis auf Weiteres soll die Hautfiltermethode angenommen werden, und zwar unter Anwendung der Glockenform des

[1]) Extrahirt man von Anfang an mit Wasser von 100°, so erhält man nicht das Maximum des Gerbstoffs in Lösung; theils wird von diesem etwas zerstört, theils und noch mehr wird Gerbstoff fixirt bezw. absorbirt, wenn er in Berührung mit dem zu extrahirenden Material gekocht wird (Fiebing, Palmer und Hughes, Parker und Procter).

Filters, des „Glockenfilters", wie es Prof. Procter (s. w. u.) beschrieben hat. Man verwende dabei nicht weniger als 5 g Hautpulver; das Filtrat wird dabei so lange weggeschüttet (oder bei Seite gestellt), als es eine Trübung mit einer klaren Tanninlösung giebt.

Derjenige Theil des Filtrates, welcher zur Bestimmung der Nichtgerbstoffe verwendet werden soll, darf auch mit „Hautpulver-Wasser" keine Reaktion auf Gerbstoff zeigen[1]). Von dem Filtrate, das diesen Anforderungen entspricht, werden dann 50 ccm (oder weniger) in gewogener Schale auf dem Wasserbade eingedampft und bis zum gleichbleibenden Gewichte im Luftbade bei 100—105° C. getrocknet (oder besser im Vacuum bei nicht mehr als 100° C.).

Fig. 71.



Anm. Procter's Hautfilter in der von der Gerbstoffchemiker-Conferenz angenommenen Glockenform.

(Nach S. 97—99 des Berichts über die erste Conferenz zu London.)

Das Glockenfilter wurde von Procter angegeben[2]). Es besteht aus einer Flasche ohne Boden, welche ungefähr 30 ccm fasst, 3 cm Durchmesser und 3,5 cm Höhe bis zum Halse hat. Mittelst eines Gummistopfens ist ein Heberrohr von nicht mehr als 2 mm Durchmesser in den Hals eingesetzt; dasselbe reicht unter dem Stopfen etwa 1 cm weit nach unten und wird an diesem Ende mit ein wenig Watte oder Glaswolle verschlossen, welche kein Hautpulver durchlässt. Die Freiberger Versuchsstation lässt das Ende des capillaren Heberrohres mit dem Stopfen abschneiden[3]); unter letzterem wird dann zuerst ein Bäuschchen Watte angebracht, welche gut ausgewaschen und getrocknet ist. Die Glocke fasst etwa 7 g Hautpulver, welches man nicht gar zu fest einfüllt, nur am Rande etwas fester, damit die Filtration auch durch die Mitte geht. Das Pulver

[1]) 1 oder 2 g Hautpulver werden mit wenig kaltem, destillirtem Wasser (40—60 g nach Fr. Kathreiner) digerirt und filtrirt; natürlich kann ebensowohl das durch das Hautpulverfilter zuerst Abgelaufene verwendet werden.

[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, p. 331. Bezugsquelle: C. Desaga, Heidelberg.

[3]) Diese Abänderung ist nicht wesentlich.

wird in seiner Lage durch ein Stück Musselin oder nicht zu engmaschige, sorgfältig ausgewaschene und getrocknete Gaze gehalten, welches man durch ein Gummiband unten befestigt. Das lange Heberrohr des Glockenfilters lässt man am besten 15 cm weiter nach unten reichen, als den Boden des Glockenfilters selbst.

Man bringt nun das Filter in ein ca. 150—200 ccm fassendes Becherglas, befestigt das Heberrohr mittelst eines Halters, so dass die Glocke fast bis auf den Boden des Glases reicht, und giesst in dasselbe zunächst nur wenig von der gerbstoffhaltigen Lösung, um das gesammte Hautpulver mit derselben capillar zu benetzen. Nachdem diese Durchfeuchtung des Pulvers in etwa 1 Stunde erfolgt ist, wird das Becherglas gefüllt und an dem Heberrohr vorsichtig gesaugt, bis das Filtrat langsam abtropft. Die Filtration von 90 bis 100 ccm dauert etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden. Die ersten abgeheberten 30 ccm lässt man weglaufen, ganz wie bei dem unter A, II, a beschriebenen Filter der Wiener Versuchsstation (oder sammelt sie für sich, zur Verwendung wie „Hautpulverwasser", s. d. obige Anmerkung), die nächsten 50 ccm werden verdampft zur Bestimmung des Nichtgerbstoffs. Am einfachsten ist es, 60 ccm in einem mit Marke versehenen Kölbchen aufzufangen und davon 50 ccm abzupipettiren. — Der Vortheil dieser Glockenform soll darin bestehen, dass die Gerbstofflösung die Masse des Hautpulvers besser durchdringt, während bei der Röhrenform der Wiener Versuchsstation die Flüssigkeit geneigt sei, am Rande des Glases emporzusteigen, so dass ein erheblicher Theil des Hautpulvers in der Mitte gar nicht zur Wirkung komme[1]). Allerdings muss die Flüssigkeit, wenn sie an der Seite des Glockenfilters aufsteigt, einen viel längeren Weg an der Glaswand hinauf, einen Winkel an der Biegung der Flasche beschreibend, und endlich am Rohre (bei der gewöhnlichen Konstruktion des Filters etwa 1 cm) hinab, zurücklegen, als wenn sie direkt mitten hindurchgeht. Besonders fest muss das Hautfilter nach Fr. Kathreiner gestopft werden, wenn es sich um Analysen von Extrakten handelt, welche mit Bisulfiten behandelt worden sind; andernfalls wird das Filtrat nicht völlig gerbstofffrei erhalten.

Die Menge des Bisulfits kann annähernd bestimmt werden, indem man die von Gerbstoff befreite Flüssigkeit in besonderer Portion mit Jodlösung titrirt; nach Kathreiner's Versuchen gehen etwa 80% der gesammten Bisulfitmenge ins Filtrat (von der Behandlung mit Hautpulver).

---

[1]) Ich habe früher mit dem Hautfilter nach Angabe der Wiener Versuchsstation mehrfach gearbeitet und bei genauer Einhaltung der angegebenen Vorsichtsmaassregeln diesen Uebelstand nicht wahrgenommen. Councler.

Statt 50 ccm verdampfen Parker und Procter nur 25 ccm und wägen den Rückstand auf einer Waage von 0,1 mg Empfindlichkeit. Procter prüft, ob Gerbstoff unabsorbirt geblieben sei, indem er den Rest des Filtrats, welcher bleibt, nachdem man die zur Eindampfung nöthige Menge entnommen hat, sich mit den ersten 30 ccm mischen lässt, welche Hautsubstanz gelöst enthalten und noch mit sehr geringen Spuren von Gerbstoff eine Trübung geben.

3. Hautpulver. Man muss bei dem allerbesten Hautpulver bleiben, welches man bekommen kann. Anwendung von mit Papierstoff bezw. Filtrirpapier vermengtem Hautpulver soll nur denen gestattet sein, welche durch Versuche festgestellt haben, dass diese Versuche mit denen übereinstimmen, welche sie mit unvermengtem Hautpulver gemacht haben.

Mitglieder der Vereinigung der Chemiker für Lederindustrie müssen die Verwendung solchen Hautpulvers ihrem Vorstande anzeigen. Das Hautpulver muss genügende Absorptionsfähigkeit für den Gebrauch im Filter haben.

Stellt man einen blinden Versuch mit destillirtem Wasser an, wie bei einer Gerbstoffbestimmung, d. h. lässt man das Hautpulver, mindestens 5 g, sich in der Glocke vollständig mit destillirtem Wasser vollsaugen, giesst dann die ersten 30 nicht zu rasch abgeheberten ccm weg und verdampft die dann folgenden 50 ccm, so soll deren Abdampfrückstand nach dem Trocknen das Gewicht von 5 mg nicht übersteigen. Die genaue Form und die Maasse des Filters müssen nach Procter und Parker der Art des zur Verfügung stehenden Hautpulvers angepasst werden, da beträchtliche Unterschiede in der Absorptionsfähigkeit der verschiedenen Hautpulversorten bestehen.

Manche Hautpulversorten quellen im feuchten Zustande so sehr auf, dass sie selbst in einer Glocke von 3,5 cm Durchmesser und gleicher Höhe bei 6,5 g Hautpulver die Flüssigkeit nicht passiren lassen. Nach Bögh (Kopenhagen) hilft alsdann folgender Kunstgriff. Man kehrt die Glocke um und füllt in den oberen, gerundeten Theil derselben erst verhältnissmässig wenig trocknes Hautpulver ein. Den Rest des abgewogenen Hautpulvers feuchtet man in einer Schale durch Kneten mit dem Finger mit etwa 3 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit an. Dann füllt man das feuchte Pulver in die Glocke, welche etwa zu drei Vierteln damit gefüllt wird. Man überbindet mit Gaze und lässt in der gewöhnlichen Weise die Flüssigkeit eintreten, sobald das Pulver derartig aufgequollen ist, dass es die ganze Glocke füllt. Nun gelingt die Filtration ganz befriedigend.

4. Feuchtigkeit. Die Bestimmung der Feuchtigkeit im Gerbstoffmuster geschieht durch Trocknen eines kleinen Antheils desselben bei

einer Temperatur, wie sie für die Trocknung des Gesammtlöslichen (siehe IV, 1) oben angegeben ist.

5. Analysenbericht. Der Bericht über eine vollständige Analyse soll erstattet werden wie folgt:

1. Von der Haut aufgenommene gerbende Substanzen. Deren Menge wird gefunden durch Abziehen der Menge der nicht gerbenden löslichen Stoffe (gefunden durch Abdampfen des Hautpulverfiltrats) von der Menge des Gesammtlöslichen.

2. Lösliche Nichtgerbstoffe. Deren Menge wird gefunden durch Verdampfen des Filtrates vom Hautpulverfilter.

3. Unlösliches. Durch Abziehen des „Gesammtlöslichen“ von der Menge der „gesammten Trockensubstanz“ erfährt man die Menge des Unlöslichen.

4. Feuchtigkeit. Sie wird bestimmt durch Trocknen eines Theiles der Probe bei jener Temperatur, wie sie bei der Bestimmung des Gesammtlöslichen angenommen wurde.

Die Resultate etwaiger anderer gemachter Bestimmungen sollen getrennt von obigen Angaben, als besonderer Anhang, mitgetheilt werden.

Leder.

Von

Dr. **Johannes Paessler,**

Vorstand der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie in Freiberg in Sachsen.

In diesem Abschnitte sollen die Hilfsstoffe der Gerberei, soweit sie noch nicht an anderer Stelle besprochen worden sind, behandelt und die Methoden zu ihrer Bewerthung zusammengestellt werden; weiter finden jene Verfahren Erwähnung, welche die Ausübung einer gewissen Kontrolle beim Gerbereibetriebe ermöglichen; endlich soll der Gang der Untersuchung beim fertigen Produkte, dem Leder, angeführt werden[1]).

Hilfsstoffe der Gerberei.

Das Wasser[2]). Für die Zwecke der Lohgerberei (Rothgerberei) soll dieses möglichst frei von kohlensauren Erdalkalien sein, da diese beim Auslaugen der Gerbmaterialien einen nicht unwesentlichen Verlust an Gerbstoff bedingen. In gerberischen Kreisen wird auch den einzelnen im Wasser gelösten Mineralstoffen eine grosse Bedeutung hinsichtlich der Einwirkung auf das Lederrendement, auf die Qualität des fertigen Leders u. s. w. zugeschrieben. Man überschätzt wohl in dieser Beziehung die Bedeutung der gelösten Mineralstoffe, wenigstens ist der Einfluss derselben bei den Vorarbeiten in der Gerberei und beim eigentlichen Gerbeprocesse noch nicht genügend erwiesen. Vermuthlich ist die Temperatur des Wassers hierbei ein wichtigerer Faktor als die Menge der gelösten mineralischen Stoffe. Im Allgemeinen kann man sagen, dass ein Wasser mit wenig gelösten Mineralstoffen für gerberische Zwecke vortheilhafter ist, als ein an Mineralstoffen reiches Wasser:

[1]) Procter, Leather Industrie's Laboratory Book, 1898, London, E. u. F. N. Spon. Deutsche Uebersetzung von Dr. Paessler im Verlage von Jul. Springer befindet sich im Druck.

[2]) F. Simand, Das Wasser in der Gerberei. „Gerber", 1889, Bd. 15, S. 205. Vergl. auch Bd. I, S. 704. Dingl. polytechn. Journal, 1896, Bd. 299.

ferner ist für die Zwecke der Unterledergerberei einem Wasser von gleichmässiger, niederer Temperatur, für die Zwecke der Oberledergerberei einem Wasser von nicht zu niedriger Temperatur der Vorzug zu geben. Zweifellos ist auch der Gehalt eines Wassers an lebenden organisirten Stoffen, wie Bakterien und Hefearten, und an unorganisirten Fermenten, den sogen. „Enzymen", von hervorragendem Einfluss auf die Qualität des Leders; doch liegen hierüber noch keine näheren Untersuchungen vor.

Wässer von hoher vorübergehender Härte (Bd. I, S. 711) können bei Verarbeitung von Häuten und Fellen, bei denen die Haarlockerung durch Aeschern oder Anschwöden erreicht worden ist, insofern schädlich wirken, als beim Wässern nach dem Haaren aus der kalkhaltigen Brühe auf dem Narben sich kohlensaurer Kalk niederschlägt, der bei den späteren Reinmachearbeiten nur schwer wieder zu entfernen ist. Diese Kalkflecke sind besonders störend bei den feineren Ledersorten, die gefärbt werden, namentlich bei Glacéleder; diese Flecke, welche man als Kalkschatten oder Schattenflecke bezeichnet, sind an den fertigen ungefärbten Fellen als matte Stellen, an den gefärbten Ledern gewöhnlich als lichtere Flecke sichtbar, da dort die Farbe weniger greift.

Wasser mit einem hohen Gehalte an organischen Stoffen ist in der Gerberei möglichst nicht zu verwenden, da ein derartiges Wasser meist auch reich an Fäulnissfermenten ist. Steht kein anderes Wasser zur Verfügung, so ist bei der Verwendung desselben grosse Vorsicht, namentlich bei der sogen. „Wasserarbeit" (Wässern und Weichen), erforderlich; es liegt hier die Gefahr vor, dass die Einwirkung der im Wasser enthaltenen Fäulnisserreger sich auf die eigentliche Lederhaut, besonders auf den Narben, erstreckt und diese angreift. Auch am fertigen Leder sind diese Schäden noch sichtbar, welche im Reissen oder Brechen des Narbens, im Stippig-, Piquirtsein (kleinere oder grössere Punkte und Stellen, die sich auf der Narbenseite scharf markiren) etc. sich kennzeichnen. Wegen seines im Allgemeinen geringeren Gehaltes an organischen Stoffen eignet sich für Gerbereizwecke Brunnen- und Wasserleitungswasser besser als Flusswasser.

Aetzkalk. Der als Haarlockerungsmittel zur Verwendung gelangende Kalk soll ein fetter, also magnesiaarmer sein. Bestimmung des Gehaltes an Ca O siehe Bd. I, S. 614.

Schwefelnatrium. Das in den Handel gebrachte Salz ($Na_2S + 9H_2O$) ist von weingelber bis dunkelbrauner Farbe; die verschiedenen Handelssorten sind sehr wenig verunreinigt; als Verunreinigungen kommen inbetracht Natriumsulfat, Natriumthiosulfat und Kohletheilchen. Den Gehalt an Na_2S ermittelt man durch Titriren der Schwefelnatriumlösung

(einmal direkt und das andere Mal nach Ausfällung des Na_2S mit Zinksulfatlösung) mit Jodlösung von bekanntem Gehalte (die Differenz der verbrauchten Jodlösungen wird auf Na_2S nach der Gleichung $Na_2S + J_2 = 2\,NaJ + S$ verrechnet[1])) oder durch Titriren mit einer ammoniakalischen $^1/_{10}$-Normal-Zinksulfatlösung unter Zuhülfenahme von Kobaltpapier (Tüpfelmethode) oder nach Simand durch Titriren einer mit Phenolphtaleïn versetzten Lösung mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure bis zum Verschwinden der rothen Reaktion. Man erhält in letzterem Falle genau die Hälfte des an Schwefel als Na_2S gebundenen Natriums ($Na_2S + H_2O = NaHS + NaOH$). Vergl. auch Bd. I, S. 377.

Schwefelarsenverbindungen. Gelber Arsenik (Auripigment), rother Arsenik (Realgar, vom Gerber kurz „Gift" genannt). Die in der Gerberei als Zusatz zum Aescher oder zum Schwödebrei zur Verwendung gelangenden Schwefelarsenverbindungen stellen meist ein Gemenge von rothem und gelbem Arsenik dar. Von Schroeder und Schmitz-Dumont[2]) haben nachgewiesen, dass die Wirkung dieser Verbindungen in der Hauptsache auf eine Umsetzung derselben mit dem Kalke zu $Ca(SH)_2$ zurückzuführen ist, dass also der Schwefel der wirksame Bestandtheil ist. Zur Werthbestimmung der Schwefelarsenverbindungen hat demnach eine Ermittelung des Schwefelgehaltes zu erfolgen, welche nach bekannten Methoden (Oxydation mit rother rauchender Salpetersäure und Fällung als $BaSO_4$) ausgeführt wird (vergl. Bd. I, S. 244).

Zur Prüfung auf gelöste Eiweisskörper im Weichwasser oder Aescher kann man das von Jolles[3]) angegebene Verfahren sehr gut benutzen: Weich- oder Aescherbrühe wird filtrirt, mit klarer Chlorkalklösung versetzt und angesäuert, wobei die Eiweisskörper als flockiger Niederschlag ausfallen. Eitner[4]) empfiehlt an Stelle des Chlorkalkes das Natriumhypochlorit.

Gerbmaterialien und Gerbeextrakte.

Ueber Gerbstoffbestimmung[5]) siehe S. 560 ff.

Zur Unterscheidung der Extrakte können gewisse Merkmale dienen. Rindenextrakte besitzen im Allgemeinen einen höheren Gehalt an Asche als Holzextrakte. Die auf gewichtsanalytischem Wege und

[1]) Paessler, Die Untersuchung des Schwefelnatriums. Selbstverlag.

[2]) Beiträge zur Kenntniss der chemischen Natur der „Aescher". Dingler' polyt. Journal, 1896, Bd. 300, Heft 7.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1890, Bd. 29, S. 406.

[4]) „Gerber", 1895, Bd. 21, S. 157 u. 169.

[5]) Paessler, Die Untersuchungsmethoden der pflanzlichen Gerbmaterialien. Selbstverlag des Verfassers, 1899.

nach der Löwenthal'schen Methode gefundenen Gerbstoffprocente liegen bei den Holzextrakten viel näher an einander als bei den Rindenextrakten; die Löwenthal'sche Methode kann nach dieser Richtung hin sehr gute Dienste leisten. Quebrachoholzextrakt lässt sich, wenn er rein ist, noch leicht daran erkennen (abgesehen von seinem übrigen Verhalten, wie Schwerlöslichkeit und rothe Farbe), dass auf 100 Theile wasserfreien Extrakt 80—95 Theile gerbende Substanz (nach der gewichtsanalytischen Methode) kommen. In neuester Zeit kommen auch kaltlösliche Quebrachoextrakte auf den Markt. Sumachextrakt hat einen eigenthümlichen theeartigen Geruch; Chestnut-Oak-Extrakt (Kastanieneiche) zeigt Fluorescenz des Hautfiltrates; Mimosenrindenextrakt giebt nach Simand in sehr verdünnter klar filtrirter Lösung mit einem Tropfen Barytwasser, den man nahe der Oberfläche vorsichtig einfallen lässt, einen grünbläulichen, rasch rothbraun werdenden Niederschlag.

Talg (Unschlitt[1])). Ueber die Untersuchung bezüglich Reinheit siehe unter „Fette", S. 88 ff. Der Talg für die Zwecke der Lederzurichtung soll vollständig frei von Schwefelsäure sein. Zum Schmieren der verschiedenen Oberledersorten eignet sich besser Weichtalg; für Ledersorten, wie Riemen- und Blankleder, die eingebrannt werden (Auftragen des geschmolzenen Fettes auf das zuvor erwärmte Leder), ist ein Talg mit hohem Schmelzpunkt, wie Presstalg, Schöpstalg, vorzuziehen.

Japantalg (Fischtalg) ist ein Nebenprodukt der Thrangewinnung (die ganzen Fische werden macerirt und warm gepresst; der daraus gewonnene Thran setzt bei niedriger Temperatur den Fischtalg ab). Derselbe soll nicht viel oder keine leimartigen, von der Darstellung herrührenden Substanzen enthalten. Zur Bestimmung derselben erwärmt man 20 g mit ca. 150 ccm Petroläther, filtrirt durch ein gewogenes, zuvor getrocknetes Asbestfiltrirröhrchen, wäscht den Rückstand öfter nach, trocknet und wägt. Es kommen 6% auch mehr dieser Nichtfette vor, je weniger davon, desto besser verwendbar ist Japantalg.

Thran. Die Thrane finden eine umfangreiche Verwendung als Lederschmiermittel. Man hat in der Hauptsache folgende Thrane zu unterscheiden:

1. Speckthrane, aus dem Speck der Seesäugethiere: Robbenthrane, Walthrane.

2. Leberthrane aus den Lebern von Fischen: Dorschthran, Eishaileberthran = Haakjarringsthran.

3. Fischthrane, durch Pressen der ganzen Fische gewonnen: Häringsthran, Sardellenthran (Japanthran), Sardinenthran etc.

---

[1]) Schmitz-Dumont, Beiträge zur Untersuchung der Lederfette. Dingl. polyt. Journal, 1895, Bd. 296, Heft 9—11.

4. Thrane aus Abfällen.

Der Farbe der Thrane nach unterscheidet man im Handel dunkle, braune, braunblanke, blanke und hellblanke Thrane.

Die verschiedenen Thrane sind nur sehr schwer mit Sicherheit von einander zu unterscheiden. Von allen Farbenreaktionen der Thrane, die hierzu in Vorschlag gebracht worden sind, ist folgende allein, die halbwegs sichere Unterscheidungsmerkmale bietet: Giebt man einige Tropfen Thran auf ein Uhrglas und lässt mittels eines Glasstabes vom Rande einen Tropfen koncentrirte Schwefelsäure zufliessen, den man sogleich verrührt, so tritt bei Speckthranen eine gelbbraune bis braune, bei den Leberthranen, mit Ausnahme des Haakjarringsthranes, eine rothbraune Färbung auf, letzterer wird dagegen intensiv methylviolett; nach einiger Zeit werden die Thrane missfarbig. Man kann auch die Thrane in der 6—8fachen Menge CS_2 in einem Probirgläschen lösen und einige Tropfen etwas verdünnte H_2SO_4 (90%) zugeben, ohne zu schütteln. Auf dem Wege, den die einzelnen H_2SO_4-Tropfen genommen, färbt sich der CS_2 in den oben angegebenen Farben, besonders schön gelingt die Reaktion beim Haakjarringsthran. Schüttelt man die mit H_2SO_4 versetzte Lösung und lässt die Probirgläschen über Nacht stehen, so färbt sich bei Dorschleberthranen der CS_2 schön kirschroth. Robbenthrane zeigen nur eine gelbliche Färbung mit schwachem röthlichen Scheine. Sehr schön gelingt die Reaktion bei lichten Thranen. Alte Haakjarringsthrane zeigen die methylviolette Farbenreaktion nicht mehr; der Thran und die CS_2-Lösung färben sich durch H_2SO_4 rothviolett bis rothbraun wie bei den Leberthranen. Die unter 3. und 4. aufgeführten Thrane werden mit koncentrirter H_2SO_4 dunkelbraun und missfarbig.

Die Dichte der Thrane bei 15° C. schwankt von 0,914 (Thran aus Abfällen) bis 0,935 (Thunfisch-, Sardellenthran); der Brechungsexponent (mit Abbe's Refraktometer bestimmt) von 1,471—1,481, im Allgemeinen entspricht der grösseren Dichte der grössere Brechungsexponent. Der Schmelzpunkt der Fettsäuren liegt zwischen 10 und 38° C., den Thranen mit grösserer Dichte entspricht gewöhnlich auch ein höherer Schmelzpunkt der Fettsäuren. Die Fettsäuren der Fischthrane haben gewöhnlich einen über 30° C. liegenden Schmelzpunkt.

Die Thrane werden zuweilen mit Harzölen oder mit Mineralölen (Vaselinölen) oder einem Gemisch beider verfälscht. Die Bestimmung der Dichte und des Brechungsexponenten eines Thranes kann als qualitativer Nachweis von derartigen Verfälschungen dienen. Harzöle, welche hier in Betracht kommen (nämlich nicht zu dünnflüssige), haben ein spec. Gewicht von 0,980—0,996, der Brechungsexponent liegt bei 1,532—1,552, bei Vaselinölen liegen diese Zahlen zwischen 0,890 bis

0,910 beziehungsweise 1,490—1,509. Durch Harzöl wird das specifische Gewicht und der Brechungsexponent erhöht; Vaselinöl setzt das specifische Gewicht herunter und erhöht den Brechungsexponent. Das Verfälschen von Thranen mit Harz- und Vaselinölen wird gewöhnlich mit einem beträchtlichen Procentsatze vorgenommen, so dass der Nachweis sehr leicht ist. Durch Ermittelung des specifischen Gewichtes und Brechungsexponenten eines verfälschten Thranes kann man innerhalb gewisser Grenzen (10—15%) auch einen Schluss ziehen, wieviel ein Thran davon enthält.

Kann aus dem specifischen Gewichte und dem Brechungsexponenten nicht mit Sicherheit geschlossen werden, ob ein Thran verfälscht ist oder nicht, so schreitet man zu der qualitativen Verseifungsprobe, die übrigens immer angezeigt ist (10 g Thran, 3 g Na OH in 5 ccm H_2O und 40—50 ccm Alkohol gelöst und am Rückflusskühler verseift). Die Seife löst sich, wenn erheblichere Menge an Verfälschungsmitteln vorhanden war, nicht vollständig in alkoholhaltigem Wasser (1 : 15); ist wenig, besonders von Vaselinöl, beigemischt, so ist die Lösung ziemlich klar. Man zerlegt alsdann mit verdünnter H Cl oder H_2SO_4 und wäscht die Fettsäuren etc. auf dem Filter mit heissem Wasser aus, löst einen Theil derselben in der 3—4fachen Menge Alkohol, worin sich, wenn eben mit wenig Vaselinöl etc. verfälscht war, alles lösen wird (ist viel davon zugesetzt, so ist durch die angegebene Alkoholmenge nicht alles in Lösung zu bringen), und versetzt bis zur schwach alkalischen Reaktion mit NH_3; es entsteht eine entschiedene Trübung, wenn selbst nur einige Procente an Unverseifbarem im Thrane enthalten sind, und es zeigen sich nur einzelne Flocken oder die Lösung bleibt klar, wenn der Thran rein war. Verdünnt man die getrübte Seifenlösung mit dem gleichen Volumen Wasser, so scheiden sich die unverseifbaren Oele nach längerer Zeit an der Oberfläche in Tröpfchen ab.

Will man das Unverseifbare quantitativ bestimmen, so wird eine abgewogene Menge des Thranes (10 g) mit 5 g K OH, welches in einigen ccm H_2O gelöst worden ist, und 50 ccm Alkohol in einem Kölbchen am Rückflusskühler verseift, wozu $^1/_2$—1 Stunde, bei schwer verseifbaren Thranen $1^1/_2$—2 Stunden Zeit erforderlich ist. Hierauf giesst man die Glycerinseife nach Verdünnen mit ca. 50 ccm Wasser in einen Scheidetrichter, wäscht das Kölbchen mit ca. 100 ccm Petroläther, welcher keine über 70° C. siedenden Bestandtheile enthalten darf, unter tüchtigem Umschütteln nach; alsdann wird das Ausschütteln vorgenommen. Dreimaliges Ausschütteln mit je 75—100 ccm genügt vollkommen. Beim erstmaligen Ausschütteln empfiehlt es sich, die Flüssigkeiten nur durch leichtes, anhaltendes Umschwenken zu mischen, um die Entstehung von Emulsionen zu vermeiden. Trotzdem treten bei dem nachfolgenden

energischen Schütteln ab und zu noch Emulsionen auf; durch Zugabe einiger ccm heissen Alkohols lässt sich dann schnelle Scheidung der emulgirten Flüssigkeiten herbeiführen. Die Petrolätherauszüge werden vereinigt und zur Entfernung von gelöster Seife dreimal mit etwa dem fünften Theile des Petroläthervolumens entsprechenden Mengen Wasser während je 5 Minuten gut durchgeschüttelt, alsdann wird auf dem Wasserbade der Petroläther abdestillirt. Der Rückstand des Unverseifbaren wird ohne Verlust mit einer kleinen Menge Petroläther in ein gewogenes Kölbchen übergespült und nach Abdunsten des Lösungsmittels bei 100—105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was in ½ bis 1 Stunde erreicht ist. Die Resultate nach dieser Methode sind sehr befriedigende.

Auch folgendes Verfahren liefert genaue Zahlen: 10 g Thran werden wie oben verseift, in Wasser gelöst, der grösste Theil des überschüssigen Alkali mit H Cl abgestumpft und mit Baryumchlorid oder Calciumchlorid in geringem Ueberschusse in der Kälte die Baryt- bezw. Calciumseife gefällt. Diese wird auf einem Filter mit Hülfe der Wasserluftpumpe abgesaugt, mit verdünntem kaltem Alkohol (1 : 20) ausgewaschen und im Vakuumexsikkator auf Fliesspapier vollständig getrocknet. Die getrocknete Seife wird im Soxhlet'schen Extraktionsapparate mit chemisch reinem, wasserfreiem, frisch destillirtem Aceton 6 Stunden lang extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aceton bleibt Unverseifbares und etwas Wasser zurück; man löst ersteres in wenig Petroläther und trennt im Scheidetrichter; im Uebrigen verfährt man dann in bekannter Weise.

Der Gehalt der Thrane an Oxyfettsäuren (Simand bezeichnet dieselben als Degrasbildner) schwankt von 0,1—6 %. Den Thranen mit höherem spec. Gewicht und grösserem Brechungsexponenten entspricht im Allgemeinen auch ein höherer Gehalt an Oxyfettsäuren. Aeltere Thrane besitzen in der Regel ebenfalls einen höheren Gehalt an diesen Säuren. Ueber die Bestimmung der Oxyfettsäuren siehe unter „Degras".

Die Asche der Thrane, wenn überhaupt welche vorhanden, soll möglichst eisenfrei[1]) sein, da sonst die damit behandelten Leder eine Missfarbe annehmen.

Ein Zusatz von Baumwollsamenöl zu Thranen bewirkt vermöge des hohen Schmelzpunktes seiner Fettsäuren (34—38° C.) eine beträchtliche Erhöhung desjenigen der Fettsäuren eines damit versetzten Thranes; da nun im Allgemeinen die Thrane mit hohem Schmelzpunkte der Fettsäuren neben hohem spec. Gewicht auch einen beträchtlichen Gehalt an Oxyfettsäuren aufweisen, den Baumwollsamenöl nicht enthält, so wird

[1]) Simand, Ueber eisenhaltige Thran- und Degrassorten. „Gerber", 1890, Bd. 16, S. 205.

man nach Simand aus niedrigem Oxyfettsäuregehalt, geringem spec. Gewichte, wenn nicht älteres Baumwollsamenöl verwendet wurde, dabei hohem Schmelzpunkte der Fettsäuren auf die Anwesenheit von Baumwollsamenöl schliessen können. Die Hauptverfälschungsmittel der Thrane bleiben aber immer die Harz- und Vaselinöle.

In Gemischen verschiedener Thrane ist es mit den uns zur Verfügung stehenden Hülfsmitteln und Methoden nicht möglich, mit Sicherheit die einzelnen Bestandtheile anzugeben.

Der grönländische Dreikronenthran ist eine Mischung verschiedener Sorten Thran, hauptsächlich Robbenthran und Haifischthran, zuweilen auch Walthran. Der schwedische Dreikronenthran ist ein Gemisch verschiedener Robbenthrane und Fischthrane.

Ein Thran, der als Lederschmiermittel Verwendung findet, soll keine zu hohe Jodzahl besitzen, da er sonst infolge von Oxydationsvorgängen ein Ausharzen des Leders veranlasst (näheres hierüber unter „Degras"). Thrane mit hoher Jodzahl verlieren durch längeres Kochen vor der Verwendung die Neigung zum Ausharzen.

Unter Seelöwenthran versteht man nach Simand Harzöle (gewöhnlich ordinärster Sorte, spec. Gewicht 0,996), die mit 10—30 % eines intensiv riechenden Thranes zur Herstellung des Thrangeruches versetzt werden.

Vaselinöle, Mineralöle[1]), die in der Lederindustrie als Surrogat Verwendung finden, sollen bei 15° C. nie eine Dichte unter 0,900 haben, beim Abkühlen auf tiefere Temperaturen (— 10°) während 1—2 Stunden nur dickflüssig werden und auf keinen Fall beträchtliche Mengen von Paraffin ausscheiden; sie müssen frei von Schwefelsäure sein; man bestimmt dieselbe durch Ausschütteln mit warmem Wasser und Glasperlen. Verfälschungen mit Harzölen erkennt man an der höheren Dichte und dem höheren Brechungsexponenten.

Moëllon, Degras. Man verstand darunter ursprünglich ein nur bei der Sämischgerberei aus Thran gewonnenes Abfallsprodukt, welches einen mit Wasser emulsionirten oxydirten Thran darstellt und welches in der Lederindustrie als Lederschmiermittel Verwendung findet; aus guten Produkten darf sich das Wasser selbst bei längerem Stehen nicht abscheiden. Dieses Abfallsprodukt enthält Wasser (etwa 8—20 %) und 5—20 % eines stickstofffreien (nicht stickstoffhaltigen, wie Simand annahm), diesen Hülfsstoff charakterisirenden, sich beim Sämischprocesse bildenden Körpers, den Simand[2]) als „Degrasbildner", Jean[3]) als

[1]) Simand, Ueber Vaselinöle als Lederschmiermittel. „Gerber" 1890, Bd. 16, S. 193.

[2]) Simand, Zur Degrasanalyse. „Gerber" 1890, Bd. 16, S. 243.

[3]) Jean, Moniteur scientifique, Bd. 15, S. 889.

„harzartige Substanz" bezeichnete. Fahrion[1]) hat nachgewiesen, dass derselbe aus „Oxyfettsäuren" besteht (beim Sämischprocesse gehen durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft die ungesättigten Fettsäuren bezw. deren Glyceride in Oxyfettsäuren über), und bezeichnet ihn kurz als „Oxysäuren". Diese Oxyfettsäuren, bezw. deren Glyceride, befähigen den Thran, sich mit Wasser in sehr vollkommenem Maasse zu emulsioniren; diese Eigenschaft ist es, welche bedingt, dass der Moëllon und Degras beim Schmieren des Leders sehr leicht in dasselbe eindringt. Der Moëllon und Degras lassen sich also als wässerige Emulsionen von theilweise oxydirtem Thran definiren. Moëllon und Degras werden im Allgemeinen um so besser sein, d. h. in einer um so besseren Emulsion sich befinden, je höher der Gehalt an Oxyfettsäuren ist; doch ist nach Fahrion hier eine Grenze gesetzt; bei zu weitgehender Oxydation des Thranes beim Sämischprocesse (also bei einem hohen Gehalte an Oxyfettsäuren) gehen aus der Haut auch stickstoffhaltige Substanzen in das Produkt über; dasselbe erhält dann ein syrupartiges, gelatinöses Aussehen und dringt infolgedessen nur langsam und unvollständig in das Leder ein.

Moëllon oder Degras hat stets eine wesentlich niedrigere Jodzahl als der Thran, aus welchem er hervorgegangen ist; es hängt dies nicht nur mit der beim Sämischprocesse erfolgten Oxydation der ungesättigten Fettsäuren, sondern auch mit einer Polymerisation derselben zusammen. Diese Erniedrigung der Jodzahl ist insofern von Bedeutung, als dadurch dem Thrane, bezw. dessen Umwandlungsprodukten, die Neigung, nachträglich im Leder sich zu oxydiren und Ausharzungen zu veranlassen, benommen wird. Nach Fahrion soll die Jodzahl eines Moëllon bezw. Degras (auf wasserfreie Substanz berechnet) möglichst nicht über 100 liegen[2]).

Der beim Sämischprocesse umgewandelte Thran wird entweder durch starkes Auspressen der mit Thran gewalkten Felle gewonnen (das dabei erhaltene Produkt wird dann als „Moëllon" bezeichnet; französische oder Pressmethode), oder durch Behandlung mit einer Lösung von kohlensauren Alkalien aus dem Leder ausgewaschen und in eine dünne Emulsion (Afterlauge, Urläuter) übergeführt, aus welcher alsdann mit H_2SO_4 der „Degras" (Weissgerber-Degras) ausgeschieden wird (deutsche Methode). Sehr häufig findet auch eine Kombination beider Methoden statt. Der Moëllon ist immer mehr oder weniger flüssig, der Weissgerberdegras ist

[1]) Fahrion, Die Theorie des Sämischprocesses, „Zeitschrift f. angew. Chemie" 1891, H. 6, 15 u. 22. Zur Kenntniss der Thrane und des Degras. „Chem.-Ztg." 1893, S. 521 ff.

[2]) Fahrion, Zur Hübl'schen Jodadditionsmethode. „Chemik.-Ztg." 1891, No. 98, 1892 No. 49.

konsistenter infolge eines Gehaltes an Seife (auf wasserfreies Produkt bezogen 3—4 %) und an Lederfasern. Im Handel werden diese Bezeichnungen nicht mehr streng auseinander gehalten.

Wasserbestimmung im Moëllon und Degras. Nach Fahrion werden 2 — 3 g in einem Platintiegel ohne Deckel abgewogen und das Wasser wird direkt mit einer kleinen Bunsenflamme, die man vorsichtig unter dem Tiegel hin und her bewegt, weggekocht. Der Punkt, bei welchem alles Wasser fort ist, zeigt sich durch ein leises Knistern und ein kleines Rauchwölkchen an und kann bei einiger Uebung sehr genau beobachtet werden. Der Wassergehalt schwankt bei den Produkten nach französischer Methode von etwa 8—20 % und bei den Weissgerberdegrassorten von etwa 20—40 %; über 30 % ist jedoch schon nicht mehr als normal zu bezeichnen.

Aschebestimmung. Man verwendet hierzu die zur Wasserbestimmung benutzte Substanz, verbrennt und verascht dieselbe vorsichtig in bekannter Weise im Platintiegel. Die Aschenmenge beträgt beim Degras nach der Pressmethode einige hundertstel Procente, bei Weissgerberdegras bis zu 3 %. Die Asche von Moëllon besteht zum grössten Theile aus Kalk, bei Weissgerberdegras neben Sulfaten aus beträchtlichen Mengen Calciumkarbonat (von Kalkseife herrührend). Degrasasche darf kein Eisenoxyd (herrührend von Eisenseife) enthalten.

Bestimmung der in Petroläther unlöslichen Substanzen (Seife, Lederfasern, Schmutz etc.): Diese Methode ist unter „Japantalg" beschrieben worden.

Bestimmung des Unverseifbaren: Diese Methode ist unter den „Thranen" aufgeführt worden.

Bestimmung der Oxyfettsäuren (nach Fahrion): 10 g Degras werden mit beiläufig 7 g Aetzkali, welches in etwa 10 ccm H_2O gelöst und mit etwa 50 ccm Alkohol versetzt worden ist, in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren verseift. Ist der Alkohol vollständig vertrieben, so wird der Schaleninhalt in etwa 100 ccm heissem Wasser gelöst, in einen Scheidetrichter gespült und die Seife durch 40 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 Theil H_2SO_4 und 4 Theile H_2O) zersetzt. Nach dem Erkalten wird mit Petroläther, welcher keine über 70° siedenden Bestandtheile enthalten darf, 5 Minuten kräftig durchgeschüttelt. Hat sich nach mehrstündigem Stehen der Petroläther klar von dem Wasser getrennt, so lässt man letzteres unten ablaufen, wobei sich die Oxyfettsäuren an die Gefässwandungen anlegen. Man kann alsdann den Petroläther, ohne dass Oxyfettsäuren mitgerissen werden, durch die obere Oeffnung des Scheidetrichters abgiessen. Man wäscht die Oxyfettsäuren noch mehrmals mit kleinen Mengen Petroläther, löst sie in heissem Alkohol, verdampft die filtrirte

Lösung in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade und bringt die Schale nach 1 stündigem Trocknen bei 105° C. zur Wägung.

Mineralsäure. Reagirt der Degras stark sauer, so kocht man 25 g desselben mit 200 ccm H_2O, lässt erkalten, trennt die beiden Schichten mittels eines Scheidetrichters, ermittelt in einem Theile der wässerigen Schicht die Natur der Säure (meist Schwefelsäure) und titrirt einen anderen aliquoten Theil mit Normallauge.

Freie Fettsäuren. Man ermittelt die Säurezahl in üblicher Weise und rechnet alsdann auf Procente Oelsäure um (unter Berücksichtigung eines event. Gehaltes an Mineralsäure).

Dichtebestimmung des wasserfreien Degras nach Simand. Man erwärmt den Degras vorsichtig auf 105° (wie bei der Wasserbestimmung) bis zur Entfernung des Wassers, behandelt den Rückstand nach dem Erkalten mit Petroläther (letzteren muss man zur Entfernung von Seife mit HCl-haltigem Wasser ausschütteln; die HCl entfernt man durch Waschen mit Wasser) und filtrirt; nach Abdestilliren des Petroläthers erhält man die Fette des Degras. Dieselben sind bei gegewöhnlicher Temperatur stets flüssig und nur einige scheiden erst nach längerer Zeit feste Bestandtheile ab. Mit dem Gehalte an Oxyfettsäuren steigt das specifische Gewicht sehr rasch, der Brechungsexponent weniger. Simand theilt folgende hierauf bezügliche Beispiele mit:

	Spec. Gew.	Oxyfettsäuren	Brechungsexponent	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Asche
1.	0·9603	16·65 %	1·474	30·5—31° C.	0·078 %
2.	0·9749	18·53 %	1·480	33·5—34° C.	0·025 %
3.	0·9785	18·39 %	1·478	34·5—35° C.	0·062 %
4.	0·9915	23·83 %[1])	1·486	34—34·5° C.	0·019 %

Die bei 2 und 4 zur Fabrikation verwendeten Thrane hatten das spec. Gew. 0,9269 bezw. 0,9294, enthielten 1,18 % bezw. 1,47 % Oxyfettsäuren; der Schmelzpunkt der Fettsäuren lag bei 31—31,5° C.

Eitner[2]) hat auch Untersuchungen nach dieser Richtung hin ausgeführt.

Seit einer Reihe von Jahren werden künstliche Degras hergestellt, welche nicht mit Hülfe des Sämischprocesses, sondern durch Oxydation von Thran (durch Einleiten von Luft in der Wärme oder mit Hülfe anderer Oxydationsmittel) und nachherige Emulsion mit Wasser erzeugt worden

---

[1]) Diese Zahlen rühren von einer Probe einer böhmischen Degrasfabrik her und sind die höchsten, die Simand je gefunden.

[2]) Der „Gerber", 1893, Bd. 19, S. 243 u. 257.

sind. Wenn derartige Produkte aus gutem Rohmaterial hergestellt und genügend oxydirt und emulsionirt sind, so sind sie eben so gut verwendbar und ebenso werthvoll als natürlicher Moëllon und Degras.

Ausser diesen kommen im Handel eine grosse Anzahl mit billigen Fetten vermischte Produkte vor. Man geht hierbei von einem natürlichen oder von einem künstlichen Degras aus und giebt diesem Zusätze von Thran, Talg, Palmkernfett, Kokosfett, Wollfett, Vaseline, Vaselinölen, Harzölen, Kollophonium u. dergl. mehr.

Ein beträchtlicher Zusatz von Talg erhöht den Schmelzpunkt der Fettsäuren, ein solcher von Kokos- oder Palmkernfett die Verseifungszahl, welche bei normalem Degras (bezogen auf wasserfreie Substanz) etwa ebenso hoch oder etwas höher wie bei Thranen liegt.

Vaseline, Vaselinöle und Harzöle werden in dergleichen Weise wie bei Thranen bestimmt.

Zur Bestimmung des Wollfettes[1]) werden 5—6 g Degras in üblicher Weise verseift, die Fettsäuren aus der Seifenlösung abgeschieden und mit Aether behandelt. Diese Aetherlösung wird im gewogenen Kolben abgetrieben, der Rückstand mit der $1^1/_2$ fachen Menge Essigsäureanhydrid 1—2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, mit Wasser versetzt und zur Entfernung der Essigsäure mehrmals mit Wasser ausgekocht; man trocknet nachher und löst die acetylirten Fettsäuren, den Essigsäure-Cholesterylester etc. in der 15 fachen Menge Alkohol (75—150 ccm) in der Kochhitze auf und kühlt wieder ab. Es scheidet sich der in der Kälte sehr schwer lösliche und beinahe vollständig wieder ausfallende Essigsäure-Cholesterylester ab, welcher abfiltrirt, noch zweimal aus der 15 fachen Menge Alkohol umkrystallisirt (zur möglichst vollständigen Entfernung des Vaselinöles) und alsdann in Aether gelöst wird; der Aether wird abdestillirt und der Rückstand gewogen. Wollfett liefert im Mittel aus unter sich allerdings sehr stark differirenden Zahlen (9,59 — 18,71 %) 14,05 % Cholesterinester. Multiplicirt man das Gewicht des Esters mit 7, so erhält man in ganz roher Annäherung den Wollfettgehalt.

Ein Gehalt an Wollfett ist nach Simand an der glänzenden Oberfläche des erstarrten Fettes oder, wenn dieses nicht erstarrt, an der glänzenden, nicht krystallinischen Oberfläche der nach dem Verseifen abgeschiedenen Fettsäuren kenntlich. Auch tritt, namentlich beim Reiben auf der Handfläche, der charakteristische Geruch des Wollfettes hervor.

Zur Bestimmung des Kolophoniums (Harz) wird die von der Ermittelung des Unverseifbaren herrührende Seifenlösung mit Salzsäure zerlegt und ausgewaschen; die abgeschiedenen Harz- und Fettsäuren werden in Alkohol gelöst und die Lösung wird auf ein bestimmtes Vo-

[1]) Benedikt, Analyse der Fette und Wachsarten, 3. Auflage, S. 313.

lumen gebracht. In einem aliquoten Theile wird durch Eindampfen die Menge der Harzsäuren und Fettsäuren und in einem anderen die Menge der Harzsäuren nach v. Hübl und Stadler[1]) bestimmt. Das Silbersalz beider wird mit Aether extrahirt; es löst sich harzsaures Silber, welches man mit Salzsäure zerlegt.

Alaun und schwefelsaure Thonerde, welche in der Weissgerberei, sowie auch zum Klären von Gerbebrühen in der Lohgerberei Verwendung finden, sollen eisenfrei sein. Die Prüfung auf Eisenverbindungen erfolgt in bekannter Weise (vgl. Bd. I. S. 557).

Konservirte Eidotter (Fasseier). Die bei der Albuminfabrikation abfallenden Eidotter werden mit Kochsalz oder Borax konservirt und für die Zwecke der Glacé- und Kidledergerberei in Fässern in den Handel gebracht. Man hat auch versucht[2]) sie auszutrocknen, doch scheint dieses Verfahren zu kostspielig gewesen zu sein, denn es hielt sich dieses Präparat nicht lange auf dem Markte. Die Zusammensetzung war auf wasserfreie Substanz bezogen[2]).

Eieröl	61·61 %
Phosphorsaures Salz	3·62 %
Chloride	1·45 %
Eiweisskörper . .	33·32 %

Die im Handel vorkommenden Fasseier schwanken nach Simand im Wassergehalte, der durch Trocknen von 5 g bei 100 — 105° erhalten wird, zwischen 46 und 53 %; der Kochsalzgehalt, der durch Einäschern der getrockneten 5 g, Auslaugen und Titriren mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung bestimmt wird, liegt zwischen 10 — 15 %; sonstige Asche ist 1,5 — 2,5 % vorhanden. Von ätherlöslichen Stoffen (Eieröl), auf wasser- und aschefreie Substanz bezogen, kommen 58—62 % vor.

Fasseier mit einem angenommenen Wassergehalte von 50 % und 15 % reinem Na Cl, worin 0,7—0,8 % natürlich vorkommende Chloride inbegriffen, sollen daher folgende Zusammensetzung haben:

Wasser	50 %
Na Cl	15 %
Andere Aschenbestandtheile .	2 %
Eieröl	20 %
Eiweisskörper	13 %
	100 %

Die konservirten Eidotter müssen von schöner, orangegelber Farbe und ganz gleichmässig, der Geruch muss angenehm sein.

[1]) Benedikt, Analyse der Fette und Wachsarten, 3. Auflage, S. 222.
[2]) „Der Gerber", 1875. Bd. 1, No. 32.

Kontrolle beim Gerbereibetriebe.

Man bedient sich der Brühenmesser zur vergleichenden Bestimmung der Stärke von Gerbebrühen (aussergewöhnliche Brühen, wie z. B. die der Eintreibfarben, lässt man ausser Betracht, weil bei denselben wegen der starken Anhäufung der Nichtgerbstoffe es nicht gut möglich ist, aus der Stärke einen Schluss auf den Gerbstoffgehalt ziehen zu können). Man verwendet hierzu die gebräuchlichen Aräometer aus Glas oder Metall, entweder solche mit einer beliebigen Gradeintheilung oder mit der Gradeintheilung nach Baumé, oder solche, bei welchen je ein Theilstrich (ein Grad) einem Unterschied von 0,001 im specifischen Gewicht entspricht (z. B. 25° am Brühmesser = 1,025 spec. Gewicht). Die letzteren Grade bezeichnet man in England und Amerika als Barkometer-Grade (den Brühmesser selbst als Barkometer); Eitner nennt dieselben Grade-Eitner. Aus den Ablesungen des Brühmessers einen Schluss auf den Gerbstoffgehalt zu ziehen, ist nur bei frischen und bei solchen Brühen möglich, die aus gleichartigen Materialien hergestellt sind; bei gebrauchten Brühen ist ein Vergleich zulässig, wenn dieselben eine gleiche Behandlung erfahren haben (im Allgemeinen wird man bei Brühen ein und desselben Farbenganges aus den Graden auf den relativen Gerbstoffgehalt schliessen und diese Brühen miteinander vergleichen können; bei Brühen aus verschiedenen Gerbereien und aus verschiedenen Farbengängen ist dies aber meist nicht gut möglich).

Gerbstoffbestimmung in Brühen.

Die Methode von Meerkatz[1]), bei welcher die in jeder Gerbebrühe vorhandene Säure mit Baryumkarbonat neutralisirt und der Gerbstoff, wie bei den Gerbmaterialien, in üblicher Weise nach der gewichtsanalytischen Methode bestimmt wird, ist nach Bartel[1]) nicht anwendbar. Paessler[2]) führt an, dass man bei der Bestimmung des Gerbstoffes in sauren Brühen den praktischen Bedürfnissen ziemlich entsprechende Resultate erhält, wenn man die Gerbebrühen, die nach der gewichtsanalytischen Methode analysirt werden sollen, zur möglichsten Entfernung der Säure zunächst zur Trockne verdampft, nochmals mit Wasser aufnimmt und eindampft und dies noch ein zweites Mal wiederholt,

---

[1]) Zur Bestimmung des Gerbstoffes in Sauerbrühen. Dingl. polyt. Journ. 1891, Bd. 280, H. 10.

[2]) Zur Analyse der sauren Gerbebrühen. Dingl. polyt. Journ. 1895, Bd. 295, H. 6.

worauf in heissem Wasser gelöst, nach dem Erkalten auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt und in bekannter Weise analysirt wird.

Weiss[1]) schlägt vor, die Brühen nach gewichtsanalytischer Methode zu analysiren, aber bei den Rückständen (Gesammt-Rückstand und Nichtgerbstoff) die Menge der Säure zu bestimmen (s. unter Säurebestimmung) und dieselbe alsdann in Abzug zu bringen; säurefreier Rückstand minus säurefreie Nichtgerbstoffe ergiebt die Menge der gerbenden Substanz. Es wird hierdurch vermieden, dass die von dem Hautpulver absorbirte Säure als Gerbstoff bestimmt wird.

Säurebestimmung in Gerbebrühen.

Die in den Gerbebrühen durch Gärung[2]) aus den Nichtgerbstoffen hervorgehenden Säuren bestehen, wie Wladika[3]) nachgewiesen hat, vorzugsweise aus Essigsäure und Milchsäure, von welchen die erstere mit Wasserdämpfen flüchtig, die letztere nichtflüchtig ist (es ist jedoch hierbei daran festzuhalten, dass Milchsäure zum grössten Theile flüchtig ist, wenn man eine milchsäurehaltige Flüssigkeit zur Trockne verdampft, dass sie aber nicht flüchtig ist, wenn man diese Flüssigkeit nur etwas koncentrirt oder wenn man längere Zeit während des Kochens Wasserdämpfe durchleitet; in den letzten beiden Fällen ist die Essigsäure dagegen vollständig flüchtig). Zur Säurebestimmung in Gerbebrühen dienen folgende Verfahren:

1. Verfahren von Procter[4]). Diese einfache Methode beruht darauf, dass man aus einer Bürette zu der klar filtrirten Brühe solange Kalkwasser von bekanntem Gehalte zufliessen lässt, bis eine bleibende Trübung von Kalktannat entsteht. Die Brühen dürfen nicht zu dunkel sein; sie müssen in solchen Fällen verdünnt werden. Die Kohlensäure, welche in den meisten, namentlich in nicht zu alten Brühen vorhanden ist, wird, soweit sie nicht beim Schütteln entweicht, mit titrirt. Man kann die Kohlensäure durch Zugabe von Kochsalz und starkes Schütteln vor dem Titriren entferneu.

2. Verfahren von Kohnstein und Simand[5]). a) Bestimmung der flüchtigen organischen Säure (Essigsäure). 100 ccm Gerbebrühe werden unter öfterem Nachfüllen von destillirtem Wasser auf 300 ccm destillirt und 100 ccm davon mit Natron- oder Barytlösung titrirt. Die Stärke derselben wählt man so, dass 1 ccm annähernd

[1]) „Gerber", 1895, Bd. 21, S. 63 u. 64.

[2]) Andreasch, Gärungserscheinungen in Gerbebrühen. „Gerber", 1895, 1896 u. 1897.

[3]) „Gerber", 1890, Bd. 16, S. 3, 15, 28 u. 61.

[4]) Sitzungsber.der chem. Gesellschaft in Newcastle on Tyne, 27. März 1879.

[5]) Dingl. polyt. Journ. 1885, Bd. 256.

0,020 g Essigsäure entspricht. Die gefundene Säuremenge wird naturgemäss auf Essigsäure gerechnet.

b) Bestimmung der Gesammtsäure bezw. der nichtflüchtigen organischen Säure (Milchsäure). 80—100 ccm Brühe werden mit 3—4 g reinem frisch geglühtem Mg O zur vollständigen Entfernung des Gerbstoffes etc. und zur Absättigung der freien Säuren einige Stunden unter häufigem, tüchtigem Schütteln behandelt, oder besser nach Simand[1]) nach dem Zugeben von Mg O bis zum beginnenden Kochen erhitzt. In der kalten, filtrirten Lösung, die beinahe farblos ist und gerbstofffrei sein muss, bestimmt man nach Entfernung des Kalkes gewichtsanalytisch die gelöste Magnesia, welche den gesammten in der Brühe enthaltenen freien Säuren entspricht. Die Differenz aus Gesammtsäuren und den flüchtigen Antheilen derselben, die nach a) ermittelt worden sind, rechnet man auf Milchsäure um. Die in den Gerbebrühen enthaltenen Mengen Magnesia können vernachlässigt werden, wenn 100 ccm derselben nur 0,050 g $Mg_2P_2O_7$ oder weniger ergeben.

c) Bestimmung der Schwefelsäure. Hat man auf diese Rücksicht zu nehmen (Schwefelsäure wird den Brühen in manchen Gerbereien zugesetzt, wenn die zur Verwendung gelangenden Gerbmaterialien nicht die zum genügenden Schwellen bezw. Aufgehen der Häute erforderliche Säure erzeugen), so dampft man 10—50 ccm des Magnesiafiltrates (vergl. b), je nach dem Gehalte an H_2SO_4 ein, glüht zur Zerstörung von organischen Substanzen, durchfeuchtet mit kohlensäurehaltigem Wasser und bringt zur Trockne. Man trennt das aus den Salzen der organischen Säuren gebildete $MgCO_3$ vom $MgSO_4$ durch Filtration und bestimmt im Filtrate nach Entfernung des Kalkes die der H_2SO_4 entsprechende Magnesiamenge. Das auf dem Filter bleibende $MgCO_3$ (welchem $CaCO_3$ beigemengt sein kann) löst man in HCl und ermittelt die den organischen Gesammtsäuren entsprechende Magnesia. Hat man eine Korrektur wegen der in den Gerbebrühen gelöst befindlichen Magnesia anzubringen, so wird sie bei Gegenwart von H_2SO_4 zu gleichen Theilen auf diese und die Milchsäure vertheilt. Ein Inlösungbleiben von $MgCO_3$ in den CO_2-haltigen Brühen ist nicht zu befürchten, wenn einerseits, wie angegeben, tüchtig geschüttelt oder aber bis zum beginnenden Kochen erhitzt wird. Das verwendete Mg O soll kein Ca O enthalten, man findet sonst die Säuremenge zu gering; hat man kein anderes Mg O zur Verfügung, so bestimmt man sich durch einige Versuche mit gewogenen Mengen den Fehler.

Diese Kohnstein-Simand'sche Methode der Säurebestimmung liefert bei genauer Einhaltung der Vorschriften wohl zuverlässige Re-

[1]) „Gerber", 1888, Bd. 14, S. 39 u. 53.

sultate, ist aber für die Betriebskontrolle viel zu umständlich und zeitraubend, weswegen für diesen Zweck der folgenden Methode entschieden der Vorzug zu geben ist.

3. Verfahren nach Koch[1]). Man misst 25 ccm der klar filtrirten Brühe in ein Erlenmeyer-Kölbchen und versetzt mit 25 ccm Gelatinelösung (zur Herstellung derselben löst man 5—6 g reinste Gelatine in 1 Liter heissem Wasser auf und filtrirt die Lösung nach dem Erkalten). Es muss sich hierbei der Niederschlag gut und rasch in Form von Flocken absetzen; ist dies nicht der Fall, so muss man die Ausfällung des Gerbstoffes mit einer verdünnteren Gelatinelösung ausführen (bei schwachen Gerbebrühen genügt meist eine Gelatinelösung von 2 g pro l). Der Niederschlag wird alsdann abfiltrirt und von dem Filtrate werden 25 ccm mit Barytlösung von bekanntem Gehalte bis zu einem Punkte titrirt, wo ein intensives Dunkelwerden eintritt, beziehungsweise bei Fichtenbrühe eine grüne Farbe auftritt. Durch einen blinden Versuch ist zu bestimmen, wieviel Barytlösung die meist sauer reagirende Gelatinelösung zur Neutralisation bedarf; bei dem eigentlichen Versuche ist dann eine entsprechende Korrektur anzubringen. Die Gesammtsäure wird als Essigsäure angegeben.

Will man die Gesammtsäure trennen in flüchtige und nichtflüchtige, so bringt man 100 ccm der Brühe in ein mit einem Liebig'schen Abflusskühler verbundenes Kölbchen; die Brühe wird zum Sieden erhitzt und das Destillat in einem 300 ccm fassenden Messkolben aufgefangen. Nach der Koncentration auf ca. $^1/_3$ des Volumens wird auf das ursprüngliche Volumen von 100 ccm aufgefüllt und von Neuem destillirt. Man fährt so fort, bis man 300 ccm Destillat hat. 100 ccm desselben (entsprechend 33,3 ccm Brühe) werden mit Phenolphtaleïn als Indikator mit Barytlösung titrirt. Die flüchtige Säure wird als Essigsäure angegeben. Die nichtflüchtige Säure ergiebt sich aus der Differenz von Gesammtsäure und flüchtiger Säure; man rechnet dieselbe auf Milchsäure um.

In der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie in Freiberg[2]) wird die Bestimmung der Gesammtsäure, bezw. die Erkennung des Neutralisationspunktes beim Titriren in der Weise ausgeführt, dass der Niederschlag überhaupt nicht abfiltrirt wird und dass unter Benutzung eines sehr empfindlichen Lackmuspapiers getüpfelt wird. Zur Trennung von Essigsäure und Milchsäure werden 100 ccm der Brühe im Wasserdampfstrom am Abflusskühler destillirt, und zwar so, dass unter Einengung der Brühe bis auf ca. 20 ccm im Zeitraume von einer Stunde

[1]) Dingler's polyt. Journ., 1887, Bd. 264, 265, 267; 1888, Bd. 269.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem., 1899, H. 27. — Deutsche Gerberzeitung 1900, No. 50 ff.

300 ccm Destillat erhalten werden; das letztere, bezw. ein aliquoter Theil, wird unter Zusatz von Phenolphtaleïn titrirt.

4. Verfahren nach Simand. Hierbei wird der Gerbstoff mit Spodium entfernt und die Lösung alsdann titrirt. 50 ccm Brühe von dem spec. Gew. 1,004—1,005 (stärkere Brühen werden verdünnt) werden mit 5 g frischgeglühtem, reinem, von Aschenbestandtheilen etc. befreitem Spodium am Rückflusskühler 5 Minuten zum Kochen erhitzt. Nach dem Abkühlen und Ausspülen des Kühlers wird filtrirt und mit kochendem Wasser auf 500 ccm nachgewaschen. Sollte etwas feines Spodium durchgehen, so filtrirt man, nachdem man vorher zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure am Wasserbade auf nahe 100° erwärmt, abgekühlt und zur Marke aufgefüllt hat, und titrirt 200 ccm = 20 ccm Brühe mit Phenolphtaleïn als Indikator mit einer Natron- oder Barytlösung, von welcher 1 ccm annähernd 0,01 g Essigsäure entspricht; die Endreaktion ist in der nahezu farblosen Lösung sehr deutlich. Jedes Spodium nimmt jedoch etwas Säure auf und hält es trotz guten Auswaschens zurück; man bestimmt für jede frische Parthie Spodium diesen durch eine Konstante auszugleichenden Fehler, welcher nach Simand auch ganz vernachlässigt werden kann.

Von allen den vier Verfahren verbindet die Koch'sche Methode eine grosse Einfachheit mit einer grossen Genauigkeit, welche beide Vorzüge zugleich die anderen Verfahren nicht besitzen.

Die Trennung der Gesammtsäure in flüchtige (Essigsäure) und nichtflüchtige (Milchsäure) ist insofern von praktischer Bedeutung, als Milchsäure ein beträchtlich grösseres Schwellungsvermögen als Essigsäure besitzt (Schwefelsäure schwellt noch stärker, beeinträchtigt aber die Haltbarkeit des damit geschwellten Leders, wenn nicht mit grosser Vorsicht gearbeitet wird).

Kohlensäure schwellt auch, wenn auch nur sehr wenig; da ferner nur in nicht zu alten Gerbebrühen Kohlendioxyd (infolge Spaltung von Zucker durch Hefen) in beträchtlichen Mengen sich vorfindet, so ist die Menge derselben zur Erkennung von guten, gärenden zum Unterschiede von abgestandenen Brühen zu benutzen. Zur Bestimmung derselben wird nach Simand aus 100 ccm frisch geschöpfter Brühe (selbstverständlich nicht filtrirt) durch Kochen die CO_2 ausgetrieben und in einem vorgelegten Peligot-Apparat, der mit ammoniakalischer $BaCl_2$-Lösung beschickt ist, aufgefangen. Der ausgeschiedene $BaCO_3$ wird unter möglichstem Luftabschluss auf ein gewogenes Filter gebracht, gewaschen und bei 105° C. getrocknet. Simand theilt mit, dass neun aufeinander folgende gesunde Sohllederfarben bei einer derartigen Untersuchung enthielten:

No. 1.	CO_2 = 0,183	g	pro	100	ccm	Brühe.
- 2.	- = 0,163	-	-	-	-	-
- 3.	- = 0,143	-	-	-	-	-
- 4.	- = 0,144	-	-	-	-	-
- 5.	- = 0,108	-	-	-	-	-
- 6.	- = 0,164	-	-	-	-	-
- 7.	- = 0,138	-	-	-	-	-
- 8.	- = 0,150	-	-	-	-	-
- 9.	- = 0,150	-	-	-	-	-

Untersuchung von Leder[1]).

Probeentnahme. Zur Erzielung eines richtigen Durchschnittsmusters soll man nicht nur ein einziges beliebiges Stück aus einer Haut, sondern mehrere Stücke, die von verschiedenen Stellen, wie vom Kern, Hals und vom Bauch, und aus mehreren Häuten, herrühren, verwenden. Die einzelnen Theile einer Haut unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung (namentlich infolge der ungleichen Stärke) nicht unwesentlich. Für die Analyse muss das Leder zunächst in kleine Stücke geschnitten und alsdann auf einer geeigneten Mühle zu einem wolligen Pulver vermahlen werden. Ist das Vermahlen bei sehr stark gefetteten Ledern oder in anderen Ausnahmefällen nicht möglich, so muss das Leder auf jeden Fall in möglichst kleine Stücke geschnitten werden.

Untersuchung des lohgaren Leders[2]).

Wasserbestimmung. 10 g des gemahlenen Leders werden im Trockenschrank bei 100—105° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Zusammensetzung des Leders wird, wenn es nicht ausdrücklich anders verlangt wird, nach dem Vorschlage von Schroeder's[3]) auf den durchschnittlichen Wassergehalt, welcher der betreffenden Lederart als Jahresmittel zukommt, umgerechnet. Diese Jahresmittel sind von von Schroeder festgestellt worden; der durchschnittliche Wassergehalt der ungefetteten Leder (Sohlleder, Vacheleder, Brandsohlleder) beträgt 18,00% und derjenige der gefetteten Leder (Riemenleder, Zeugleder, Blankleder, Geschirrleder, Oberleder) ist abhängig von dem Fettgehalte des Leders und kann nach folgender Formel berechnet werden:

[1]) Paessler, Die Untersuchungsmethoden des lohgaren Leders. Selbstverlag des Verfassers, 1897.

[2]) Der Gang der Untersuchung wurde zuerst veröffentlicht in der Arbeit: von Schroeder und Paessler, Finden während des Gerbprocesses Hautzersetzungen statt? Dingler's polyt. Journal, 1893, Bd. 289.

[3]) von Schroeder, Untersuchungen über den Wassergehalt des lufttrocknen lohgaren Leders. Dingler's polyt. Journal, 1894, Bd. 293.

$$W = \frac{1800\,(100 - F)}{8200 + 18\,(100 - F)},$$

wobei W den durchschnittlichen Wassergehalt und F den Fettgehalt in der Ledertrockensubstanz bedeutet.

Zur Beurtheilung des Wassergehaltes von lufttrocknem Leder, welches eine normale Lagerung gehabt hat, gilt Folgendes:

Wenn der durchschnittliche Wassergehalt des ungefetteten lohgaren Leders mit 18% angenommen werden muss, so wird derselbe in der trocknen und warmen Jahreszeit bis auf etwa 15,50% heruntergehen, in der feuchten kalten Jahreszeit dagegen etwa bis auf 20,50% steigen, so dass die Schwankung im Laufe des Jahres rund ± 2,50% beträgt. Für das gefettete Leder ergeben sich die durchschnittlichen Wassergehalte aus dem Fettgehalte der Ledertrockensubstanz; die Schwankungen sind im Allgemeinen im Laufe des Jahres etwas geringer und betragen etwa ± 2%.

Bei Ledern, die bei hoher Temperatur getrocknet werden, wie bei den österreichischen Terzen, liegt der Wassergehalt gewöhnlich niedriger, da diese Leder auch bei längerem Lagern nicht wieder den Wassergehalt anderer Leder erreichen.

Bestimmung der Mineralstoffe (Asche). 10 g Leder werden in der Platinschale vorsichtig und vollständig verascht, event. unter Zuhülfenahme von Ammonnitrat. Der Mineralstoffgehalt normaler Leder (bezogen auf lufttrockne Substanz) schwankt etwa zwischen 0,25 und 1,60% und liegt bei geschwitzten Ledern naturgemäss niedriger als bei gekälkten. Ein Gehalt von 1,20% deutet meist auf schlechte Durchführung der Reinmachearbeiten (ungenügende Entfernung des aus dem Aescher herrührenden Kalkes) oder auf eine Appretur des Leders mit Mineralstoffen (Thon oder dergl.) und eine solche von über 1,60% bereits auf eine Beschwerung mit Mineralstoffen hin. Im Falle von Beschwerungen wird diese Grenze meist wesentlich überschritten, so dass zuweilen ein Mineralstoffgehalt von 20% gefunden wird. In solchen Fällen giebt eine qualitative Untersuchung der Asche Aufschluss über die Art der Beschwerung, woran sich dann die quantitative Bestimmung anzuschliessen hat. Von mineralischen Beschwerungsmitteln kommen namentlich inbetracht: Chlorbaryum, Baryumsulfat (erst im Leder durch Umsetzung gebildet), seltener Kochsalz, schwefelsaure Magnesia, Bleisalze (salpetersaures oder essigsaures Blei).

Bestimmung des Fettgehaltes. 20 g Leder werden im Soxhletschen Extraktionsapparat 3—4 Stunden mit CS_2 extrahirt; die Menge des Fettes wird dann in bekannter Weise ermittelt. Die Bestimmung

des Fettgehaltes hat auch bei nicht gefettetem Leder zu erfolgen, weil dieses von Natur aus Fett, sogen. Blössenfett, enthält.

Der Fettgehalt der ungefetteten Leder schwankt etwa innerhalb der Grenzen 0,20—1,20%; bei den nach neuerem System gegerbten Vacheledern, die meist schwach abgeölt (mit Leinöl oder Thran) sind, geht er zuweilen bis auf 3% hinauf.

Bestimmung des Auswaschverlustes bezw. des Gehaltes an auswaschbarem Gerbstoff und an Nichtgerbstoff. Jedes Leder enthält eine gewisse Menge an Stoffen (Gerbstoff und Nichtgerbstoff), die durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur ausgelaugt werden können und die wir unter der Bezeichnung „Auswaschverlust" zusammenfassen. Zur Bestimmung derselben wird das extrahirte und von CS_2 befreite Lederpulver in den Koch'schen Extraktionsapparat (siehe unter „Gerbmaterialien") eingefüllt; nachdem dasselbe ca. 12 Stunden mit Wasser eingeweicht gestanden hat, erfolgt die Extraktion bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb $1^1/_2$—2 Stunden auf genau 1000 ccm. 200 ccm dieses Extraktes (entsprechend 4 g Leder) werden in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und verascht; man erhält so die Menge des organischen Auswaschverlustes. Beschwerungen mit löslichen Mineralstoffen, wie Chlorbaryum, Kochsalz u.s.w. werden auch auf diesem Wege nachgewiesen. 500 ccm des Extraktes (entsprechend 10 g Leder) werden zur Bestimmung der Nichtgerbstoffe auf 125 ccm koncentrirt und diese zur Entfernung des Gerbstoffes durch Hautpulver filtrirt (siehe unter „gewichtsanalytische Gerbstoffbestimmungsmethode"). 50 ccm des Hautfiltrates werden eingedampft und in üblicher Weise behandelt; der Rückstand wird schliesslich verascht und man findet so die Menge der Nichtgerbstoffe. Der Gerbstoff ergiebt sich aus der Differenz: Auswaschverlust (aschefrei) minus Nichtgerbstoffe (aschefrei).

Der Auswaschverlust ist bei den verschiedenen Lederarten sehr ungleich und beträgt bei normalen unbeschwerten Ledern (lufttrocken):

bei Sohlleder und Vacheleder etwa	3—20	%
- Riemenleder . . . . . -	3—10,5	-
- Oberleder . . . . . -	3—9	-

Leder, die mit sehr starken Brühen ausgegerbt sind, zeigen sehr grosse Auswaschverluste; man kann deswegen aus der Grösse des Auswaschverlustes einigermaassen einen Schluss auf die zur Herstellung des Leders benutzte Gerbemethode ziehen. Die grössten Auswaschverluste sind bei den norddeutschen Sohlledern, bei den englischen Vacheledern und bei den österreichischen Knoppern- und Valoneenterzen zu finden.

Die Trennung des Auswaschverlustes in auswaschbaren Gerbstoff und Nichtgerbstoff führt auch zur Erkennung und zum Nachweise von

Beschwerungen mit organischen Stoffen wie Zucker, Glycerin und dergl. (die am häufigsten vorkommende Beschwerung ist die mit Trauben- bezw. Kartoffelzucker). Ergiebt sich nämlich ein Vorherrschen des Nichtgerbstoffes gegenüber dem Gerbstoff (in unbeschwerten Ledern ist die Menge des auswaschbaren Gerbstoffes mindestens ebenso hoch als die Menge des Nichtgerbstoffes), so ist Beschwerung anzunehmen und man muss dann eine quantitative Zuckerbestimmung ausführen (Näheres hierüber unten bei der Zuckerbestimmung).

Bestimmung der Hautsubstanz und des gebundenen Gerbstoffes. Man macht hierbei von der Thatsache Anwendung, dass die Hautsubstanz einen bestimmten Stickstoffgehalt besitzt und dass die übrigen Bestandtheile stickstofffrei sind. Man berechnet also aus dem N-Gehalte des Leders den Gehalt desselben an Hautsubstanz; die Menge des gebundenen Gerbstoffes ist alsdann 100% minus der Summe der übrigen Bestandtheile (Wasser + Mineralstoffe + Fett + Auswaschverlust + Hautsubstanz).

Nach von Schroeder und Paessler[1]) beträgt der N-Gehalt der wasser-, asche- und fettfreien Hautsubstanz:

17,80% bei den Blössen von Rind (Kalb, Kips), Ross und Schwein (1% N entspricht mithin 5,62% Hautsubstanz);

17,40% bei den Blössen von Ziege, Hirsch und Reh (1% N entspricht mithin 5,75% Hautsubstanz);

17,10% bei den Blössen von Schaf (1% N entspricht mithin 5,85% Hautsubstanz).

Die Stickstoffbestimmung erfolgt nach der Kjeldahl'schen Methode mit 0,6 g Lederpulver.

Bei der Zusammenstellung der Analysenergebnisse empfiehlt sich die Anwendung des folgenden Schemas:

	Wasser	%
	Mineralstoffe	-
	Fett	-
Auswaschverlust	Gerbstoff	-
	Nichtgerbstoff	-
Ledersubstanz	Gerbstoff	-
	Hautsubstanz	-
		100,00 %

von Schroeder hat noch die Begriffe Rendementszahl (R) und Durchgerbungszahl (D) eingeführt, welche eine bessere Beurtheilung

[1]) Untersuchungen verschiedener Blössen. Dingler's polyt. Journ. 1893, Bd. 287, Heft 11, 12 u. 13.

über das seitens des Gerbers erzielte Lederrendement und über die Durchgerbung (namentlich beim Vergleiche mehrerer und verschiedener Leder) gestatten als dies sonst bei der procentischen Zusammensetzung der Fall ist.

Die Rendementszahl (R) eines Leders giebt an, wieviel Theile **lufttrocknes** lohgares Leder aus 100 Theilen Hautsubstanz hervorgegangen sind.

Beispiel: Ein Leder enthält im lufttrocknen Zustande 45,00 % Hautsubstanz:

$$R : 100 = 100 : 45{,}00$$

$$R = \frac{100 \cdot 100}{45} = 222{,}2.$$

Die Durchgerbungszahl (D) eines Leders giebt an, wieviel Theile Gerbstoff 100 Theile Hautsubstanz gebunden haben.

Beispiel: Ein Leder enthält im lufttrocknen Zustande 45 % Hautsubstanz und 30 % Gerbstoff (nicht auswaschbar):

$$D : 100 = 30 : 45$$

$$D = \frac{100 \cdot 30}{45} = 66{,}7.$$

Nach von Schroeder und Paessler liegt D nie höher als 100, da Hautsubstanz unter den bis jetzt beobachteten Verhältnissen nicht mehr Gerbstoff als ihr eignes Gewicht aufnimmt. Bei den meisten Ledern liegt D wesentlich niedriger.

Bestimmung des Zuckergehaltes[1]). Der Zuckergehalt wird meist nur dann bestimmt, wenn der Auswaschverlust sehr beträchtlich ist und wenn bei demselben die Nichtgerbstoffe gegenüber dem Gerbstoff vorwiegen, so dass eine Beschwerung mit Zucker vorzuliegen scheint. Geringe, aus den Gerbebrühen herrührende Zuckermengen finden sich in den meisten normalen Ledern; nach von Schroeder kann man für die unbeschwerten Leder als Durchschnitt einen Zuckergehalt von 0,25 % annehmen, wobei Schwankungen von Spuren an Zucker bis zu etwa 1,40 % vorkommen können. Bei nachweislich beschwerten Ledern betragen die Zuckergehalte 1,50 bis 16 und noch mehr Procent.

Zur Zuckerbestimmung sind folgende Lösungen erforderlich:

1. Kupferlösung, enthaltend 69,2 g reinsten Kupfervitriol im Liter.

[1]) v. Schroeder, Bartel u. Schmitz-Dumont, Ueber Zuckerbestimmung und über die Zuckergehalte der Gerbmaterialien, Gerbextrakte, Gerbebrühen sowie des unbeschwerten lohgaren Leders. Dingler's polyt. Journal, 1894, Bd. 293, Heft 10 ff.

2. Alkalische Seignettesalzlösung, enthaltend 346 g Seignettesalz und 250 g K OH im Liter.

3. Bleiessig. 300 g essigsaures Blei werden mit 100 g reiner Bleiglätte und etwa 50 ccm H_2O gut verrieben und auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers digerirt, bis der Brei weiss geworden ist. Die Masse wird in einem Literkolben gespült, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und nach gutem Absitzen filtrirt.

4. Lösung von Natriumsulfat. Es ist zweckmässig, diese äquivalent dem Bleigehalte der Bleiessiglösung zu machen.

Zur Ausführung der Zuckerbestimmung werden 400 ccm des Auszuges (von der Bestimmung des Auswaschverlustes herrührend) auf genau 100 ccm (entsprechend 8,000 g Leder) koncentrirt. Diese 100 ccm werden in einem trocknen Gefässe zur Ausfällung des Gerbstoffes mit 10 ccm Bleiessig versetzt, unter öfterem Umschütteln 15 Minuten stehen gelassen und durch ein trocknes Filter in ein trocknes Kölbchen filtrirt (das Filtrat muss gerbstofffrei sein). Zu 50 ccm des Filtrates (entsprechend $\frac{8 \times 50}{110} = 3{,}637$ g Leder) setzt man 5 ccm Natriumsulfatlösung und filtrirt, nachdem der Niederschlag sich gut abgesetzt hat, durch ein trocknes Filter. Von diesem Filter werden 40 ccm (entsprechend $\frac{3{,}637 \cdot 40}{55} =$ 2,645 g Leder) zur Zuckerbestimmung verwendet. Man bringt hierzu in ein etwa 200 ccm fassendes Becherglas 30 ccm Kupferlösung, 30 ccm alkalische Seignettesalzlösung und 45 ccm Wasser und erhitzt den Inhalt über direkter Flamme bis zum Sieden; man setzt alsdann das Becherglas in ein bereitstehendes, siedendes Wasserbad und giebt die obigen 40 ccm unter Umrühren hinzu; man lässt das Becherglas von dem Zusatze der zu untersuchenden Flüssigkeit ab gerechnet genau 30 Minuten im kochenden Wasserbade stehen. Das abgeschiedene Kupferoxydul wird durch ein gewogenes Asbestfilterröhrchen mit Hülfe der Saugpumpe abfiltrirt, zuerst mit heissem Wasser und dann zur schnelleren Trocknung mit Alkohol und endlich mit Aether ausgewaschen. Zur Verbrennung event. im Kupferniederschlag enthaltener kleiner Mengen organischer Substanz wird das Röhrchen kurz erhitzt, dann reducirt man im H-Strom, lässt in demselben erkalten und bringt schnell zur Wägung. Die dem gefundenen Kupfer entsprechende Traubenzuckermenge findet man durch Multiplikation des ausgeschiedenen Kupfergewichts mit 0,469[1]).

[1]) Bei genauen Analysen empfiehlt es sich jedoch, nicht diesen Durchschnittsfaktor zu benutzen, sondern die dem Kupfer entsprechende Zuckermenge aus der in der Originalpublikation aufgeführten Tabelle abzulesen.

Das Gesammtvolumen der alkalischen Kupferlösung und der zugesetzten Flüssigkeit soll immer 145 ccm betragen.

Zur Beurtheilung von manchen Ledersorten, namentlich von gekalkten (ob dieselben genügend kalkrein gemacht worden sind) und von solchen, die vermuthlich mit H_2SO_4 geschwellt worden sind, kann es in manchen Fällen von Interesse sein, den Gehalt an Schwefelsäure (SO_3) und an Kalk (Ca O) zu bestimmen.

Bestimmung von Schwefelsäure und Kalk. 20,000 g des pulverförmigen Leders werden in einen Literkolben gebracht, mit 750 ccm ca. 1%-iger Salzsäure (30 ccm Salzsäure von 1,125 spec. Gewicht und 720 ccm H_2O) übergossen und 24 Stunden lang bei 30—40° C. stehen gelassen. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit genau auf 1000 ccm aufgefüllt und filtrirt. Zur SO_3-Bestimmung werden 250 ccm des Filtrates zur Trockne verdampft, der Rückstand wird mit 25 ccm 10%-iger Sodalösung (SO_3-frei) durchfeuchtet, zur Trockne verdampft, vorsichtig verascht und in so viel H Cl gelöst, dass die Flüssigkeit nur schwach sauer ist. Die SO_3-Bestimmung erfolgt alsdann in bekannter Weise. Zur Ca O-Bestimmung werden 500 ccm des Filtrates zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird verascht und die Asche in verdünnter H Cl gelöst. Nach Ausfällung des Eisens etc. wird der Kalk nach bekannten Methoden ermittelt.

Bestimmung des specifischen Gewichtes. Ein gewogener Streifen von ca. 25—30 cm Länge und 1—1,5 cm Breite wird in einem mit $^1/_2$ ccm-Theilung versehenen und zum Theil mit Hg gefüllten Glasrohre mit Hülfe einer Nadel vollständig unter das Quecksilber getaucht, so dass man das Volumen der vom Leder verdrängten Hg-Menge bis auf $^1/_4$ ccm ablesen kann. Das specifische Gewicht wird in bekannter Weise berechnet.

Eine andere Methode, welche bei allen weichen Ledern angewendet werden muss, ist die, dass man ein genau quadratisch geschnittenes und gewogenes Stück Leder mit Hülfe einer mit Nonius versehenen Schublehre nach allen Dimensionen bis auf 0,01 mm misst. Es wird alsdann das Volumen und aus diesem und dem Gewichte das specifische Gewicht des Leders berechnet. Dasselbe wird auf den mittleren H_2O-Gehalt des Leders angegeben; es muss demnach gleichzeitig auch eine Bestimmung des H_2O-Gehaltes ausgeführt werden.

Art der Gerbung. Es ist mit Hülfe chemischer Reaktionen nicht möglich, mit Sicherheit zu unterscheiden, mit welchen Gerbmaterialien ein Leder gegerbt ist. Dem Fachmann sind zur Entscheidung in derartigen Fragen äussere Merkmale, wie Farbe, Schnitt etc. maassgebend. Simand führt an, dass die Gegenwart von Fichtenrindengerbstoff in einem Leder sich mit Sicherheit nachweisen lässt; um diesen Nachweis

zu führen, behandelt man nach seinen Angaben das zu untersuchende zerkleinerte Leder mit Wasser von 60° C., bis sich keine nennenswerthen Mengen auslaugbarer Stoffe mehr lösen. Wird diese Lösung von Gerbstoff mit Hülfe von Mg O befreit (in gleicher Weise wie dies (S. 599) bei der Kohnstein-Simand'schen Methode zur Bestimmung der nichtflüchtigen Säuren in Gerbebrühen beschrieben wurde), so erscheint die Flüssigkeit an der Oberfläche intensiv grün und die Farbe verschwindet, wenn aller Gerbstoff ausgefällt ist. Ist das Leder nur mit Fichtenrinde gegerbt, so zeigt sich die Flüssigkeit kurze Zeit nach dem Zugeben von Mg O und nach dem Umschütteln hellgrau bis silbergrau gefärbt, welche Färbung bald in ein Gelbbraun übergeht; ist Fichtenrinde nur zur Angerbung benutzt worden, so tritt die grüne Färbung erst nach einiger Zeit auf, nachdem schon ein mehr oder weniger gefärbter Niederschlag sich ausgeschieden hat.

Prüfung auf Durchgerbung (Essigsäureprobe). Jedes Leder soll bis ins Innere und möglichst gleichmässig durchgegerbt sein. Man überzeugt sich davon, indem man das betreffende Leder an der stärksten Stelle (an der Rückenlinie in der Schwanzgegend) anschneidet und den Schnitt mit dem Auge prüft. Eine empfindlichere Methode ist die Essigsäureprobe, für welche ebenfalls aus dem stärksten Theile ein Stück herausgeschnitten wird; man schneidet sich alsdann mehrere möglichst genau 1,5 mm starke und etwa 4 cm lange Lederschnitte, was am zweckmässigsten mit einem für diesen Zweck konstruirten, mikrotomähnlichen Lederschneideapparat[1]) ausgeführt wird. Diese Schnitte legt man genau zwei Stunden in 30%-ige Essigsäure (1,0412 spec. Gew. bezw. 5,85° Bé.). Satt durchgegerbtes Leder verändert sich hierbei nicht, schwillt nur wenig auf und färbt die Essigsäure bräunlich. Leder, welches nicht genügend durchgegerbt ist, quillt stark auf und zeigt, wenn man dasselbe gegen das Licht betrachtet, in der Mitte einen transparenten gelblichen Streifen.

Prüfung auf Haltbarkeit. Man hat mehrere Apparate vorgeschlagen, um damit die verschiedenen Ledersorten auf Reissfestigkeit (namentlich wichtig bei Riemen- und Blankleder[2])), auf Widerstand gegenüber Reibung (Sohlleder) und gegenüber Knickung (Oberleder) untersuchen zu können. Zur Anwendung kommen jedoch nur die Apparate zur Bestimmung der Reissfestigkeit, bei welchen gleichzeitig die Dehnbarkeit des Leders ermittelt wird. Es können für diesen Zweck dieselben Apparate verwendet werden, wie zur Prüfung von Tuchen, Seilen,

[1]) Zu beziehen durch Mechanikus Meissner, Freiberg i. S.

[2]) C. Bach, Festigkeit und Dehnung von Treibriemenleder. Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing., 1884, S. 740.

Metallen und dergl. Fecken-Kirfel in Aachen hat einen derartigen Apparat speciell zur Prüfung von Leder konstruirt. Von zwei Riemenledern mit gleicher Reissfestigkeit ist dasjenige das bessere, welches die geringere Dehnbarkeit besitzt. Die Reissfestigkeit eines guten Riemenleders soll mindestens 3 kg pro qmm Querschnitt betragen. Eine Erhöhung des Wassergehaltes, sowie des Fettgehaltes erhöht im Allgemeinen die Reissfestigkeit.

Es ist sehr wichtig, dass die zur Prüfung dienenden Stücke immer von der gleichen Stelle der Häute genommen werden.

Prüfung auf Wasseraufnahme. Diese Prüfung ist von Werth bei der Untersuchung von Sohl- und Vacheleder; ein derartiges Leder wird im Allgemeinen um so besser sein, je weniger Wasser es beim Einlegen in H_2O aufnimmt. Man legt ein Stück Leder von etwa 20 g Gewicht (in einem anderen Stücke ist eine H_2O-Bestimmung auszuführen) in eine flache Schale und begiesst es mit Wasser, bis es davon bedeckt ist; man wiegt nunmehr das Leder allstündlich und legt es wieder ins Wasser; man setzt dies fort, bis das Maximum der Wasseraufnahme erreicht ist. Bei Beobachtung der angeführten Vorsichtsmaassregeln sind beträchtliche Auslaugungen, die das Endergebnis nachtheilig beeinflussen könnten, nicht zu befürchten. Es ist unbedingt nothwendig, dass bei der Angabe der Wasseraufnahme in Procenten der Ledermenge stets ein gleicher H_2O-Gehalt (am besten nach dem Vorschlage von von Schroeder ein solcher von 18,00 %) zu Grunde gelegt wird; nur dann sind Vergleiche zulässig.

Sämischleder[1]) soll sich weich und tuchartig angreifen, dabei bei einem gewissen Zuge grosse Zähigkeit aufweisen.

[1]) von Schroeder und Paessler, Untersuchungen über Sämischleder und dessen Zusammensetzung. Dingl. polyt. Journ. 1895, Bd. 295, H. 9.

Papier.

Von

W. Herzberg,

Vorsteher der Abtheilung für Papierprüfung an der Königlichen Versuchsanstalt zu Charlottenburg.

1. Bestimmung des Aschengehaltes.

Für genaue Bestimmungen werden 1—2 g Papier bei 100—105° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, in einem Platintiegel eingeäschert und so lange geglüht, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Lässt die Farbe des Papiers auf Anwesenheit von Bleiverbindungen (Bleichromat) schliessen, so muss für die Veraschung ein Porzellantiegel verwendet werden.

Der für die Aschenmenge gefundene Werth entspricht selten ohne Weiteres dem wahren Gehalt des Papiers an mineralischen Füllstoffen, weil letztere durch das Glühen meist verändert werden. So z. B. verliert Kaolin 12—15% Krystallwasser, Baryumsulfat wird theilweise in Baryumsulfid umgewandelt u. s. w. Ist die Art des Füllstoffes bekannt, so lässt sich der wirkliche Füllstoffgehalt aus dem Aschengehalt berechnen. Handelt es sich um Baryumsulfat, so hat man nur einige Tropfen Schwefelsäure zur Asche hinzuzufügen und nochmals zu glühen.

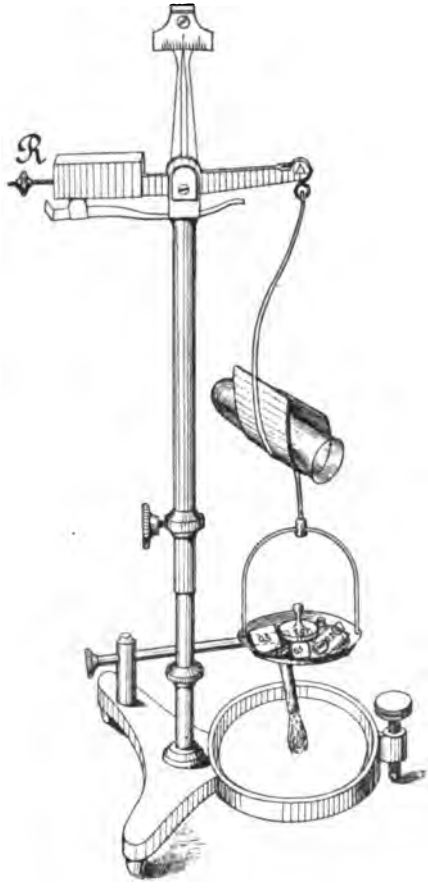
In der Praxis, wo es meist nicht auf so genaue Bestimmungen ankommt, hat sich die Reimann'sche Substitutions-Aschenwaage (Fig. 72)[1]) eingebürgert, die bis auf 0,25% genaue Werthe giebt.

Der eine Arm des Waagebalkens trägt ein mit ihm fest verbundenes Gewicht, der andere zwei Waagschalen, von denen die obere zum Auflegen eines Glasröhrchens (Fig. 73 b), die untere für Gewichte bestimmt ist. Da die Waage ohne Glasrohr bei einer Belastung von etwa 21 g sich im Gleichgewicht befindet, so wähle man das Röhrchen

[1]) Die Reimann'sche Aschenwaage mit allem Zubehör, ferner alle im nachfolgenden noch erwähnten Apparate und Instrumente für Papierprüfungen, ferner Fasermischungen, Einbettmassen, Lösungen etc., sind von der mechanischen Werkstätte von L. Schopper in Leipzig, Arndtstrasse 27, zu beziehen.

so aus, dass es dem Gewicht von 19 g recht nahe kommt, ohne jedoch diese Grenze zu überschreiten. Auf die untere Waagschale bringt man an Gewichten 2 g und zwar ein Grammgewicht als solches und den Rest in Deci- und Centigrammstücken.

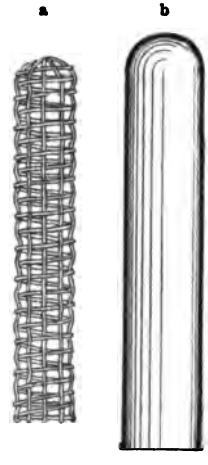
Fig. 72.



Eine etwaige Differenz gleicht man entweder mit der zu diesem Zweck angebrachten Regulierschraube R aus, oder, wenn diese nicht ausreicht, durch kleine auf die Waagschale gelegte Bleistücke und mittelst der am Stativ befindlichen Schraube.

Eine Pinselarretirung, wie sie die Figur zeigt, hat sich für das Auflegen und Abnehmen der Gewichte als sehr praktisch erwiesen.

Fig. 73.



Zur Veraschung rollt man 1 g Papier zusammen, steckt es in ein Platinnetz (Fig. 73 a) und glüht; die Asche schüttet man in das Gläschen und bestimmt ihr Gewicht in Centigrammen; diese geben direkt die Aschenprocente an.

2. Die mikroskopische Prüfung der im Papier enthaltenen Faserstoffe.

Die mikroskopische Prüfung dient zur Feststellung der Art, der Mengenverhältnisse und des Mahlungszustandes der in einem Papier vorhandenen Fasern. Im Folgenden kann nur auf die wichtigsten Faser-

arten (Leinen, Hanf, Baumwolle, Holz-, Stroh- und Espartocellulose, sowie Jute und Holzschliff) kurz eingegangen werden.

Vorbereitung des Papiers. Je nach der Dicke werden 2—5 qcm des Papiers mit verdünnter (2—4%) Natron- oder Kalilauge in einem Reagirglas ein bis zwei Minuten gekocht und so heiss wie möglich einige Male kräftig durchgeschüttelt. Der so erhaltene Faserbrei wird auf ein engmaschiges Drahtsieb gebracht und durch Waschen mit Wasser von der Lauge befreit.

Das Präpariren der Fasern geschieht unter Verwendung einer wässerigen Jod-Jodkaliumlösung oder einer Chlorzinkjodlösung.

Die Jod-Jodkaliumlösung besteht aus 6 Th. Jod, 10 Th. Kaliumjodid, 10 Th. Glycerin und 90 Th. Wasser.

Die Chlorzinkjodlösung wird hergestellt aus 100 Th. Zinkchlorid, 10,5 Th. Kaliumjodid, 0,5 Th. Jod und 75 Th. Wasser; nach dem Absetzen des entstehenden Niederschlags giesst man die darüber stehende klare Lösung ab.

Die Fasern färben sich dann wie folgt.

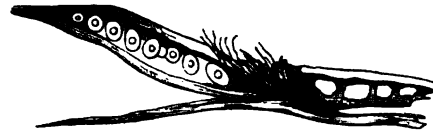
Fasern		Färbung in Jod-Jodkaliumlösung	Färbung in Chlorzinkjodlösung
Gruppe I. (Lumpenfasern)	Leinen, Hanf, Baumwolle	schwach- bis dunkelbraun; dünne Lamellen fast farblos	schwach- bis stark weinroth[1])
Gruppe II. (Zellstoffe)	Holzcellulose	grau bis braun	blau bis rothviolett
	Strohcellulose und Jute	grau	blau bis blauviolett
	Esparto	theils grau, theils braun	theils blau, theils weinroth
Gruppe III. (Verholzte Fasern)	Holzschliff, rohe Jute, schlecht aufgeschlossene Zellstoffe	theils leuchtend gelbbraun, theils gelb, je nach Schichtendicke und Verholzungsgrad	citronengelb bis dunkelgelb
	Strohstoffe	theils gelbbraun, theils gelb, theils grau	theils gelb, theils blau, theils blauviolett

[1]) Erscheinen die Lumpenfasern bläulich, so ist die Lösung zu koncentrirt und muss vorsichtig mit Wasser verdünnt werden, bis sich die Lumpen roth färben. Werden die Cellulosefasern nicht blau, sondern röthlich gefärbt, so ist die Lösung zu schwach; sie kann aber dann meist durch geringen Zusatz von Zinkchlorid brauchbar gemacht werden; gelingt dies nicht, so ist sie neu anzufertigen.

Für die Bestimmung der verschiedenen Faserarten ist es nothwendig, ausser auf die Farbe auch auf den Bau und die Grössenverhältnisse der einzelnen Fasern zu achten. Die charakteristischen anatomischen Merkmale sind im Folgenden kurz angegeben.

Holzschliff, welcher durch eine rein mechanische Zerkleinerung des Holzes (meist Nadelholz) gewonnen wird, besteht aus unregelmässigen Bruchstücken von Fasern oder Faserbündeln, an welchen die für das betreffende Holz charakteristischen Poren, Markstrahlzellen etc. sehr

Fig. 74.



zahlreich wahrzunehmen sind (Fig. 74). Isolirte, gut erhaltene Fasern, sowie Fasern mit natürlichen Enden sind im Holzschliff sehr selten.

Jute (von verschiedenen Corchorus-Arten stammend) besteht aus isolirten oder zu Bündeln vereinigten Bastfasern. Von den anderen Faserarten unterscheidet sich die Jute dadurch, dass der Hohlkanal bei gleichbleibender Dicke der Faser in seinem Durchmesser sehr wechselt, so dass er bald sehr weit, bald nur als eine dunkle Linie erscheint (Fig. 75).

Fig. 75.

Fig. 76.

Holzcellulose stammt wie der Holzschliff meistens von Nadelhölzern und unterscheidet sich von den übrigen isolirten Fasern durch die grosse Breite der einzelnen Zellen. Der Hohlkanal ist meist sehr weit, die Enden der Fasern sind abgerundet oder stumpf zugespitzt. Für Cellulose von Nadelhölzern sind die behöften Poren charakteristisch (Fig. 76), für Laubholzcellulose die Gefässe.

Strohcellulose. Die Bastzellen (Fig. 77 b), welche die Hauptmenge der Strohcellulose ausmachen, sind meist ziemlich schmal und walzenförmig und zeigen nadelähnlich zugespitzte Enden. Charakteristisch ist das Vorkommen von wellenförmig geänderten Oberhautzellen sowie von dünnwandigen, kurzen, an den Enden abgerundeten Parenchymzellen (Fig. 77 a und c).

Espartocellulose wird gewonnen aus dem in Afrika und Spanien in grossen Mengen vorkommenden Stipa tenacissima. Die Oberhaut- und

Bastzellen sind denen des Strohes sehr ähnlich, aber von geringeren Abmessungen (Fig. 78 a und b). Von der Strohcellulose unterscheidet sich Esparto durch kleine zahnförmige Zellen (Fig. 78 c) sowie durch das Fehlen der grossen Parenchymzellen. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal bildet die abweichende Färbung eines Theiles der Bastfasern.

Fig. 77.

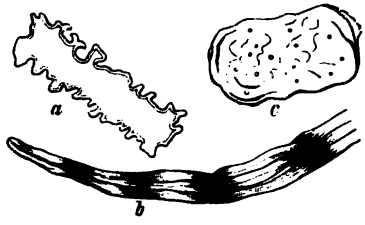
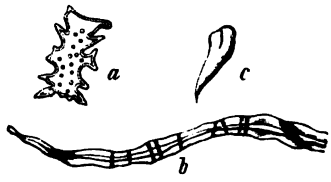
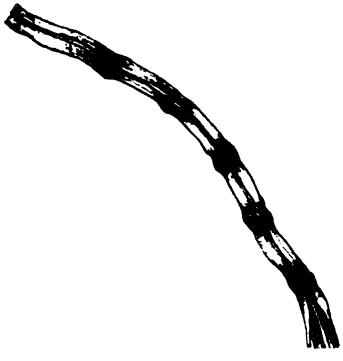


Fig. 78.



Leinen. Die Bastzellen des Leinens sind schmal und walzenförmig und dicht mit knotenartigen Anschwellungen versehen (Fig. 79). Das Lumen ist sehr eng und erscheint meist nur als dunkle Linie. Da die Leinenfaser ursprünglich verhältnissmässig lang ist, so kommt sie im Papier nur in Bruchstücken vor, deren Enden oft in einer sehr charakteristischen Weise zerfetzt sind. Die natürlichen Enden, welche sehr spitz sind, kommen sehr selten im Papier vor. Die Leinenfaser zeigt oft deutliche Längsstreifung.

Fig. 79.



Hanf. Die Hanffaser ist der Leinenfaser sehr ähnlich und lässt sich im Papier von der letzteren nicht mit Sicherheit unterscheiden.

Fig. 80.

Baumwolle. Die Samenhaare der Baumwolle sind leicht an der schlauchartigen zusammengeklappten Form der Zelle zu erkennen. Der Hohlkanal ist meistens sehr weit und die Zellwand häufig gitterförmig gestreift (Fig. 80). Zuweilen ist die Faser spiralförmig gewunden, eine Erscheinung, die bei der rohen Baumwolle stets und sehr deutlich zu beobachten ist. Die natürlichen Faserenden sind abgerundet, kommen jedoch im Papier selten vor. Die in dem Papier vorhandenen Bruchstücke haben oft quer abgerissene Enden.

Die Schätzung der Mengenverhältnisse der verschiedenen in einem

Papier vorhandenen Faserarten geschieht am besten durch direkten Vergleich mit Präparaten, welche von bekannten, in Breiform aufbewahrten Fasermischungen frisch hergestellt werden.

Bei der Prüfung stellt man zunächst bei 50—70-facher Vergrösserung, und am besten unter Verwendung von Chlorzinkjodlösung als Präparationsflüssigkeit, das Verhältniss der Farbengruppen zu einander und dann bei 150—200-facher Vergrösserung das Verhältniss der einzelnen zu derselben Gruppe gehörigen Faserarten unter sich fest.

Für die Beurtheilung des Mahlungszustandes bedient man sich einer etwa 25-fachen Vergrösserung. Da die Bedeutung der in der Praxis für den Mahlungszustand gebräuchlichen Ausdrücke „lang", „kurz", „rösch" und „schmierig" nach der Art der in Frage kommenden Papiere wechselt und es fast unmöglich ist, eine zutreffende Beschreibung des Mahlungszustandes zu geben, so muss man sich im Allgemeinen auf vergleichende Prüfung zweier oder mehrerer Papierstoffe beschränken.

3. Makroskopische Bestimmung des Holzschliffes.

Will man ein Papier nur auf Holzschliff oder andere verholzte Fasern ohne Mikroskop untersuchen, so kann man sich hierzu verschiedener Reagentien bedienen. Eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Phloroglucin in Alkohol färbt holzschliffhaltiges Papier roth; eine wässerige Lösung von Anilinsulfat färbt goldgelb.

Da die Färbung je nach der Menge des vorhandenen Holzschliffes mehr oder weniger intensiv wird, so kann man mit Hilfe einer Farbenskala oder besser mit Papieren von bekanntem Holzschliffgehalt den Holzschliff annährend quantitativ bestimmen. Bei der Verwendung von Phloroglucin ist zu berücksichtigen, dass einige in der Papierfabrikation zum Nuanciren benutzte Farben (z. B. Metanilgelb) schon durch die in der Phloroglucinlösung vorhandene Säure eine Rothfärbung des Papiers veranlassen.

4. Bestimmung der Leimfestigkeit.

Die Bestimmung der Leimfestigkeit geschieht am besten, indem man auf dem zu prüfenden Papierblatt mittelst einer mit guter Eisengallustinte (z. B. Alizarintinte von Leonhardi) gefüllten Ziehfeder Linien von 0,5, 0,75, 1,0 und 1,25 mm Breite zieht und dieselben ohne abzulöschen eintrocknen lässt. Bei einem leimfesten Papier müssen die Ränder der Linien scharf sein und auf der Rückseite des Blattes darf die Tinte der Linien mit 0,75 mm und geringeren Breiten auch nach etwa 24 Stunden nicht durchschlagen.

Will man von der Tinte unabhängig sein, so prüft man nach der folgenden von Leonhardi vorgeschlagenen Methode:

Man bringt einige ca. 3 cg schwere Tropfen einer Eisenchloridlösung, die 1,53% Fe enthält, auf das zu untersuchende Papier, lässt sie so viele Sekunden darauf wirken, als das Papier g pro qm schwer ist und saugt den nicht eingedrungenen Rest schnell mit Fliesspapier auf. Nach dem Trocknen bestreicht man die Rückseite mit wässeriger Tanninlösung. Entsteht sofort eine schwarze Färbung, so ist das Papier nicht leimfest; bei leimfesten Papieren entsteht keine Färbung.

Harzleim. Man kocht einige Gramm Papier mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen Essigsäure und giesst die Lösung in destillirtes Wasser. Eine Trübung zeigt die Gegenwart von Harz an. Um bei einigen Specialpapieren eine Verwechselung von Fett oder Wachs mit Harz zu vermeiden, ist es zweckmässig, den alkoholischen Auszug zu verdampfen und den Rückstand auf Consistenz etc. näher zu prüfen.

Lässt man auf ein mit Harz geleimtes Papier einige Tropfen Aether fallen, so zeigt sich an den betreffenden Stellen nach dem Verdunsten des Aethers ein durchscheinender Rand.

Bei quantitativen Bestimmungen, welche entweder durch wiederholtes Auskochen mit Natronlauge oder durch Extrahiren mit Alkohol oder Aether ausgeführt werden können, müssen der Aschengehalt des Rückstandes, sowie etwaige auch in ungeleimten Papieren vorhandene Extraktivstoffe bestimmt und berücksichtigt werden.

Thierleim. 5—10 g Papier werden mit möglichst wenig destillirtem Wasser ausgekocht, die Lösung wird filtrirt, auf ein kleines Volumen eingeengt und mit Tanninlösung versetzt. Bei Anwesenheit von thierischem Leim entsteht ein grauweisser, flockiger Niederschlag. Da unter gewissen Bedingungen auch Stärke mit Tannin einen ähnlichen Niederschlag giebt, so prüft man den erhaltenen Niederschlag durch Zusatz von verdünnter Jodlösung unter dem Mikroskop. Der Leimniederschlag färbt sich durch Jod intensiv braungelb, der Stärkeniederschlag dunkelblau.

Die quantitative Bestimmung geschieht am besten durch Ermittelung des Stickstoffgehaltes.

Stärke. Der Nachweis der Stärke geschieht durch Einlegen des Papiers in eine verdünnte Jodlösung. Bei Anwesenheit von Stärke färbt sich das Papier je nach deren Menge hellblau bis dunkelblau. Für die genaue Bestimmung der Menge wird die Stärke durch Behandlung mit Diastase oder verdünnter Säure in Zucker verwandelt und dieser in bekannter Weise bestimmt (vgl. S. 392).

Für ein genaueres Studium der Papierprüfungsmethoden, insbesondere auch der mechanischen, wird verwiesen auf nachstehende

Litteratur.

A. Selbständige Werke.

Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen. Heft II. Die wichtigsten Faserstoffe. Hamburg u. Leipzig 1896.

Herzberg, W., Papierprüfung. Berlin 1888. 5 M.

Höhnel. Die Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe. Wien 1887.

Hoyer, E. Das Papier, seine Beschaffenheit und seine Prüfung. München 1882. 4 M.

— Ueber die Entstehung und Bedeutung der Papiernormalien, sowie deren Einfluss auf die Fabrikation des Papieres. München 1888. 2 M.

Müller, A., Qualitative und quantitative Bestimmung des Holzschliffs im Papier 1887. 3 M.

Normalpapier. Sammlung der Vorschriften für amtliche Papier- und Tintenprüfung. Berlin 1892. 3 M. (Verlag der Papier-Zeitung in Berlin.)

Rejtö, A., Anleitung für Private zur Durchführung der Papierprüfung. Budapest 1893. 2 M.

Rossel. Papiere und Papierprüfung mit Berücksichtigung der in der Schweiz verwendeten Schreib- und Druckpapiere. Biel 1895.

Wiesner, J., Mikroskopische Untersuchung des Papiers mit besonderer Berücksichtigung der ältesten orientalischen und europäischen Papiere. Wien 1887. 6 M.

Winkler, O., Der Papierkenner. Leipzig 1886. 10 M.

B. Fachschriften, in welchen Arbeiten über Papierprüfung vorzugsweise veröffentlicht werden.

Mittheilungen aus den königl. technischen Versuchsanstalten zu Berlin.

Mittheilungen des k. k. technologischen Gewerbe-Museums Wien.

Papier-Zeitung. Berlin.

Wochenblatt für Papierfabrikation. Biberach-Württemberg.

Papierprüfungsanstalten.

Charlottenburg. Königl. mechanisch-technische Versuchsanstalt. Direktor: Professor A. Martens. Abtheilung für Papierprüfung. Vorsteher: W. Herzberg.

Karlsruhe. Grossherzoglich-bad. chem.-techn. Prüfungs- und Versuchsanstalt. Leiter der Arbeiten über Papierprüfung: Professor Haas.

Leipzig. Papierprüfungs-Anstalt von Otto Winkler, Uferstr. 8, I.

Nürnberg. Papierprüfungs-Anstalt des Bayerischen Gewerbe-Museums in Nürnberg. Vorstand: Dr. Stockmeier.

Wien. Papierprüfungs-Anstalt des k. k. technologischen Gewerbe-Museums. Vorstand: Professor G. Lauboeck.

Tinte.

Von

Direktor **Osw. Schluttig** und Dr. **G. S. Neumann**,
Chemiker der Tintenfabrik von Aug. Leonhardi in Loschwitz b. Dresden.

1. Uebersicht der Tintensorten.

Unter Tinte verstehen wir eine Flüssigkeit, welche zur Hervorbringung sichtbarer Zeichen mittels Schreib-, Zeichen- oder Ausziehfeder auf Papier, Textilstoffe, Haut, Holz, Metall, Glas etc. dient.

Die Rohstoffe zur Herstellung von Tinten finden sämmtlich auch ausgedehnte Anwendung in anderen Zweigen der chemischen Industrie. Wir können daher auf eine Beschreibung der Methoden zu ihrer Untersuchung hier verzichten und verweisen auf die einschlägigen Kapitel des vorliegenden Handbuchs.

Eine Besprechung der Zwischenprodukte und der Kontrole des Betriebes ist bei den so zahlreichen Sorten und überaus verschiedenartigen Herstellungsweisen, die überdies meist zu den Fabrikgeheimnissen gehören, nicht thunlich.

Bevor die Prüfungsmethoden selbst besprochen werden, sollen zunächst eine Uebersicht und Charakteristik der hauptsächlichsten Tintensorten voraufgehen. Denn in der bisherigen Litteratur über Tinte findet man zwar eine grosse Zahl meist empirisch zusammengestellter Recepte, nicht aber eine vergleichende Uebersicht. Und gerade eine solche erscheint unserer langjährigen Erfahrung nach zur Orientirung für diejenigen, welche sich mit dieser Specialität noch nicht eingehender zu beschäftigen Gelegenheit hatten, unbedingt nothwendig, da nur ein Ueberblick über das ganze Gebiet eine schnelle und sichere Beurtheilung ermöglicht.

Von den zahlreichen Tintensorten sollen nur die gangbaren Handelsmarken behandelt werden, nicht aber die vielfachen Specialitäten von untergeordnetem Interesse, welche ja häufig nichts weiter als Spielereien sind.

Unter den Tinten des Handels werden gewöhnlich folgende 10 Sorten unterschieden:

1. Gallustinten (Schreib- und Kopirtinten),
2. Blauholztinten - - -
3. Farbige Tinten - - -
4. Zeichentinten oder Ausziehtuschen,
5. Hektographentinten,
6. Autographie- (lithographische) Tinten,
7. Broncetinten,
8. Signir- und Wäschezeichentinten,
9. Aetztinten,
10. Sympathetische Tinten.

Diese Aufzeichnung leidet an der Inkonsequenz, dass einige Sorten nach ihrer Zusammensetzung, andere nach ihrem Zwecke gekennzeichnet sind.

Eine Eintheilung nach der durch ihre Zusammensetzung bedingten Beschaffenheit, liefert den Anfang zu einem systematischen Gange der Tintenanalyse, während eine solche nach dem Zwecke das Wesen und den Werth des wichtigsten Theils der Tintenuntersuchung, nämlich der amtlichen Tintenprüfung, klar macht.

Aus diesen Gründen möge hier eine doppelte Uebersicht nach den genannten zwei Gesichtspunkten erfolgen.

Wenn die Grenzen zwischen den einzelnen Abtheilungen naturgemäss auch nicht immer absolut scharf hervortreten, so wird es doch in der Regel gelingen, die verschiedenen Sorten ihrem Hauptcharakter nach einreihen zu können. Es werden die Uebersichten dem untersuchenden Chemiker immerhin genügende Anhaltspunkte für eine vorläufige Beurtheilung bieten, auf Grund deren die weitere Prüfung wesentlich erleichtert wird.

1. Uebersicht nach der Beschaffenheit.

A. Die Tinte ist eine Suspension.

I. Der suspendirte Farbstoff ist anorganisch: Broncetinten, weiss färbende Tinten, russhaltige schwarze flüssige Tuschen und Tinten.

II. Der suspendirte Farbstoff ist organisch: manche farbige Wäschezeichentinten, Gallustinten, welche keine klare, filtrirbare Lösung sind (bis vor 40 Jahren allgemein gebräuchlich).

B. Die Tinte ist eine klare Lösung.

I. Die Tinte ist farblos oder nur wenig gefärbt: sympathetische Tinten, einige Signir- und Aetztinten (Flusssäure, Alkalilaugen etc.).

II. Die Tinte ist derart intensiv gefärbt, dass sie bereits genügend farbgesättigte Schriftzüge giebt und behält dieselbe Färbung, mit welcher sie aus der Feder fliesst, auch nach dem Eintrocknen der Schriftzüge bei:

1. Der Farbstoff ist anorganisch, z. B. Berlinerblautinte.
2. Der Farbstoff ist organisch:
   a) natürlich: Tinten aus Pflanzenextrakten ohne solche Metallsalze, welche die ursprüngliche Färbung verändern, wie die des Chroms, Eisens, Kupfers, der Thonerde etc., Tinten aus Indigo, Karmin u. A.,
   b) künstlich: die meisten Theerfarbentinten, Autographietinten.

III. Die Tinte ist, wie bei II, ebenfalls intensiv gefärbt, ändert aber ihre Färbung nach dem Eintrocknen der Schriftzüge.

1. Alle diejenigen Gallustinten, welche eine klare, filtrirbare Lösung sind (fast alle jetzigen).
2. Die Mehrzahl der Blauholztinten und Farbholztinten überhaupt.
3. Einige Hektographentinten.
4. Die meisten Signir- und Wäschezeichentinten, z.B. Anilinschwarztinten, angefärbte Höllensteintinten u. A. m.

Bei dieser Eintheilung werden die Unterarten durch die Beschaffenheit ihres Farbstoffes gekennzeichnet. Letztere lassen sich wieder, wie aus Vorstehendem schon theilweise hervorgeht, in 3 Gruppen trennen:

Die 1. Gruppe umfasst Farbstoffe, welche in der Tinte bereits fertig gebildet enthalten sind — gleichgiltig ob suspendirt oder gelöst — und sich beim Eintrocknen der Schriftzüge nicht verändern, als die Broncen, Mineralfarben, die meisten Theerfarben, die Farbstoffe mancher Blauholzschreibtinten u. A. m.

Die 2. Gruppe enthält solche, welche in der Tinte ebenfalls schon sichtbar sind, die sich aber beim Eintrocknen der Schriftzüge durch den Einfluss der Luft und die Bestandtheile des Papiers u. s. w. verändern, indem ihre Nuance eine andere wird, wie die Theerfarben einiger Hektographentinten und die Farbstoffe der meisten Blauholztinten.

Die 3. Gruppe endlich umfasst diejenigen, welche in der flüssigen Tinte noch nicht fertig gebildet enthalten sind, da ihre Komponenten noch unverbunden nebeneinander bestehen. Hier bildet sich der Farbstoff erst während und nach dem Eintrocknen der Schriftzüge theils von selbst ebenfalls durch den Einfluss der Luft und die Bestandtheile des Papiers, wie die Eisenverbindungen der Gallussubstanzen, oder er wird hervorgerufen durch Wärme oder Chemikalien, wie bei sympathetischen Tinten u. A. m.

In Folge der verschiedenartigen Beschaffenheit der Farbstoffe der 2. und 3. Gruppe haben wir bei den aus ihnen hergestellten Tinten zweierlei Arten von Färbung zu unterscheiden: eine vorläufige und eine endgiltige.

Die vorläufige Färbung ist diejenige, mit welcher die Tinte aus der Feder fliesst. Sie wird durch den vorläufigen Farbstoff bedingt, der fertig gebildet in der Tinte vorhanden ist, z. B. durch den Theerfarbstoff bei den Gallustinten.

Die endgiltige Färbung ist diejenige, welche die Schriftzüge nach dem Eintrocknen annehmen. Der hierbei sich nun erst bildende ist der nachträgliche Farbstoff, z. B. bei den Gallustinten die Eisenverbindung der Gallussubstanz, welcher mit dem vorläufigen zusammen den Gesammtfarbstoff der Tinte repräsentirt, der die oben erwähnte endgiltige Färbung bedingt.

Da bei den Tinten, welche nur Farbstoffe der 1. Gruppe enthalten, eine Veränderung auf dem Papiere nicht eintritt, so fallen bei diesen vorläufige und endgiltige Färbungen zusammen.

Diese von uns zuerst in einem Aufsatze über Kopirtinten in der Papierzeitung (1891, No. 18 f.) gebrauchten Bezeichnungen wurden darauf auch von Dr. G. Wisbar in seiner Abhandlung „Tinten und ihre Prüfung“ (Papierzeitung 1895, No. 90—96) angewendet, auf welche hiermit verwiesen sei, da sie viel Wissenswerthes enthält, das hier zu erörtern zu weit führen würde.

2. Uebersicht nach dem Zwecke.

A. Tinten, deren Schriftzüge nicht vervielfältigt werden sollen:

I. Zum Schreiben auf Papier mit Schreibfeder.

a) Normaltinten (für Behörden):
   1. Klasse I, unvergängliche, von dokumentarischem Werthe,
   2. Klasse II, vergängliche.

b) Gewöhnliche Tinten (zum allgemeinen Gebrauch):
   1. farbige Schreibtinten (sog. bunte, Salon- etc. Tinten.
   2. Bronce- und Mineralfarbentinten,
   3. sympathetische Tinten.

II. Zum Zeichnen auf Papier und Linienanlegen mittels Zeichen- und Ausziehfeder: Zeichentinten oder sog. Ausziehtuschen farbig und schwarz.

III. Zum Schreiben und Zeichnen auf anderes Material als Papier mit Federn, Griffeln, Pinseln etc.

1. Wäschezeichentinten oder Merktinten für Textilstoffe,
2. Signirtinten für Holz, Metall, Leder etc.
3. Aetztinten für Metall, Glas etc.

B. Tinten, deren Schriftzüge vervielfältigt werden sollen: Kopirtinten.

I. Abdruckkopirtinten oder direkt kopirfähige.
   a) Nasskopirtinten: Gallus-, Blauholz- und Theerfarbenkopirtinten.
   b) Trockenkopirtinten.

II. Umdruckkopirtinten oder indirekt kopirfähige.
   a) Hektographentinten.
   b) Autographie- und lithographische Tinten.

Die Zwischenglieder erschweren auch bei dieser Eintheilung häufig die Einreihung in bestimmte Abtheilungen. Zunächst ist zu berücksichtigen, dass ein scharfer Unterschied zwischen kopirfähigen und nicht kopirfähigen Tinten nicht überall ohne Weiteres zu konstatiren ist. Die sog. Normalschreibtinten geben z. B. fast alle kurze Zeit nach dem Schreiben Kopien und die farbigen Schreibtinten meist noch länger. Die unter dem Namen „Schreib- und Kopirtinten" im Handel befindlichen Tinten sind unter die Kopirtinten zu rechnen, sobald sie noch am zweiten Tage nach der Schrift mindestens 1 deutliche Kopie geben, können aber, falls sie sonst den Normalien entsprechen, auch als Normalschreibtinten Verwendung finden.

Das Hauptmerkmal für die Tinten der Gruppe A besteht darin, dass sie Vorrath an Farbkörpern nur für die einmalige Originalschrift haben, nicht aber noch für eine hinreichend deutliche Kopie. Nimmt man entgegen ihrer Bestimmung eine Kopie von ihnen, so wird sowohl diese zu hell ausfallen, wie die zurückbleibenden Schriftzüge zu blass erscheinen, weil es für beide zugleich an Farbstoff mangelt.

Tinten der Gruppe B, welche kopirt werden sollen, müssen hingegen Vorrath an Farbkörpern nicht bloss für das Original, sondern auch für die Kopien enthalten, also um so koncentrirter werden, je mehr Kopien sie liefern sollen. Die noch gegenwärtig vielfach in der Litteratur vorkommende Angabe, dass die Kopirtinten sich von den Schreibtinten nur durch einen Mehrgehalt an hygroskopischen und klebrigen Stoffen, wie Zucker, Dextrin, Glycerin, Gummi etc. unterscheiden, ist sonach unzutreffend.

Normaltinten.

Unter den Schreibtinten nehmen den ersten Platz die sog. „Normaltinten" ein: das sind solche Tinten, welche den amtlichen Tintennormalien entsprechen und daher zur Lieferung für Behörden geeignet sind.

Für Preussen und die dem deutschen Reiche unterstellten Behörden sind unter dem 1. August 1888 *„Grundsätze für amtliche Tintenprüfung“* erlassen worden, deren wesentliche Theile folgendermaassen lauten:

„**Klassificirung der Tinten.** Klasse I. Eisengallustinte, eine nach dem Trocknen schwarze Schriftzüge liefernde Flüssigkeit, welche mindestens 30 g Gerb- und Gallussäure, die lediglich Galläpfeln entstammt und 4 g metallisches Eisen im Liter enthält.

Klasse II. Tinte, welche schwarze Schriftzüge liefert, die nach achttägigem Trocknen durch Alkohol und Wasser nicht ausgezogen werden können. Jede Tinte muss leicht fliessen und darf selbst unmittelbar nach dem Trocknen nicht klebrig sein.

Verwendungsart der Tinten. Klasse I, Eisengallustinte findet bei Schriften auf Papier Verwendung, welches nach der Stoffklasse I nur aus Hadern besteht und nicht mehr als 2% Asche giebt, oder nach Stoffklasse II aus Hadern mit Zusatz von Cellulose, Esparto, Strohstoff besteht, aber frei von Holzschliff ist und nicht mehr als 5% Asche giebt.

Klasse II findet bei Schriften auf Papier Verwendung, welches nach Stoffklasse III oder IV beliebige Stoffzusammensetzung enthält. Eine dieser beiden Tintenklassen findet für alle amtlichen Schriftstücke Anwendung, welche nicht durch Umdruck vervielfältigt werden sollen.

Vorschriften bei Ausschreibungen. Bei Ausschreibungen von Tintenlieferungen wird ausser der Klasse auch noch der Flüssigkeitsgrad und der Farbenton, welchen die Tinte beim Ausfliessen aus der Feder haben soll, der aber stets nach dem Trocknen in tiefes Schwarz übergehen muss, vorgeschrieben.

Der Regel nach wird auch vorzuschreiben sein, dass nur frisch bereitete Tinte geliefert werden darf und dass deshalb die Ablieferung grösserer Mengen in einzelnen Posten erfolgen muss, welche auf höchstens je ein Vierteljahr berechnet sind.“

Nach diesen amtlichen Grundsätzen, welche bis heute noch giltig sind, werden seitdem von der Königl. chemisch-technischen Versuchsanstalt in Berlin die für preussische und deutsche Reichsbehörden bestimmten Tinten geprüft. Die Methode selbst, nach welcher diese Prüfung, speciell die Bestimmung der Gerb- und Gallussäure, erfolgt, ist aber leider noch nicht veröffentlicht worden.

Nach unseren Erfahrungen bedürfen nun diese preussischen Tintennormalien noch mehrfach der Erweiterung und Ergänzung. Ausserdem ist die geheimgehaltene Methode zur Bestimmung der Gerb- und Gallussäure unzuverlässig, so dass sie auch falsche Resultate liefert. Die ein-

gehende Begründung dieser Anschauung findet sich in einer von uns 1890 veröffentlichten Schrift „Die Eisengallustinten. Grundlagen zu ihrer Beurtheilung“ (Dresden, v. Zahn & Jaensch), in welcher wir auch die im zweiten Abschnitte mitzutheilende Prüfungsmethode beschrieben haben. Dänemark, welches ursprünglich unter dem 23. Februar 1889 die preussischen Grundsätze für amtliche Tintenprüfung auch aufgenommen hatte, liess dieselben fallen und stellte unter dem 16. Mai 1892 neue auf, die in allen wesentlichen Theilen unseren Vorschlägen entsprechen.

Bei der Beurtheilung des Werthes einer Tinte wird man zunächst festzustellen haben, welche Anforderung an die Beschaffenheit derselben zu stellen ist. Handelt es sich um eine Schreibtinte, die behördlichen Zwecken dienen, also eine Normaltinte sein soll, so wird sie in erster Linie nicht zu denjenigen Tinten gehören dürfen, welche ihren Farbstoff suspendirt enthalten, weil derselbe nicht genügend fest auf dem Papiere haften kann. Die Anforderungen, welche man an eine Normaltinte zu stellen hat, sind folgende: die Tinte muss

1. eine klare, filtrirbare Lösung, keine Suspension darstellen,
2. leichtflüssig sein und längere Zeit bleiben, d. h leicht, aber nicht übermässig aus der Feder fliessen, weder stocken, noch auf dem Papiere breitlaufen, auch von dem letzteren, sofern es richtig geleimt ist, sofort willig und glatt aufgenommen werden,
3. längere Haltbarkeit im Glase, d. h. im Tintenfasse, besitzen,
   a) nur langsam geringen Satz, — vorausgesetzt, dass ein solcher nicht etwa durch Staub oder andere Fremdkörper verursacht wird —,
   b) auf der Oberfläche keine hautartigen Ausscheidungen, keinen Wandbeschlag und nie Schimmel bilden,
4. an einer guten Feder nur geringen, lackartig glatten, nicht aber locker krustenartigen Ansatz erzeugen,
5. nicht zu sauer sein, sodass eine gute Feder vorschnell unbrauchbar wird,
6. keinen stark hervortretenden Geruch besitzen,
7. auf gutem Papiere nicht durchschlagen und
8. Schriftzüge liefern, welche nach dem Trocknen nicht klebrig sind.

Den vorstehenden 8 Anforderungen sollen auch in der Hauptsache die farbigen Tinten entsprechen.

Bei einer Normaltinte Klasse II, ist ausserdem zu beanspruchen, dass sie

9. Schriftzüge liefert, welche nach achttägigem Trocknen intensiv dunkel gefärbt sind und weder durch Wasser, noch Alkohol — selbst bei tagelanger Behandlung damit — derartig entfernt werden können, dass sie unleserlich werden.

Diese Tinten der Klasse II können beliebige Zusammensetzung haben, wenn sie nur allen 9 Anforderungen entsprechen.

Die Normaltinten Klasse I müssen hingegen grundsätzlich Eisengallustinten sein, welche ausser allen Eigenschaften 1—9 noch

10. mindestens 6 g Eisen im Liter enthalten und
11. einen genügenden Gallusgehalt besitzen, d. h. Schriftzüge liefern, welche nach dem Trocknen innerhalb 8 Tagen eine tiefschwarze Farbe annehmen und dann, selbst nach mehrtägiger Behandlung mit Wasser und Alkohol, noch einen bestimmten Grad von Schwärze behalten.

Die unter 1, 3, 4, 5 und 6 angeführten Forderungen an die Tinten der Klasse I, sind in den preussischen „Grundsätzen für amtliche Tintenprüfung" gar nicht erwähnt, die Forderung 10 ist nur auf 4 g Eisen festgestellt, statt der Forderung 11 dagegen, die hier nicht verzeichnete aufgenommen, dass die Tinten „mindestens 30 g Gerb- und Gallussäure, die lediglich Galläpfeln entstammt", enthalten müsse.

Die Gründe, welche uns bewogen, die vorstehenden 11 Forderungen abweichend von den preussischen Tintennormalien zu formuliren, sind eingehend in unserer Schrift über Eisengallustinten dargelegt worden. Wir müssen hier darauf verweisen und können an dieser Stelle nur kurz die Fassung der Anforderung 11, speciell den darin vorkommenden Ausdruck „Gallusgehalt" erläutern:

Die jetzigen Eisengallustinten enthalten dreierlei Art von Bestandtheilen in klarer, filtrirbarer, wässeriger Lösung, nicht in Suspension:

1. vorläufigen Farbstoff, meist Theerfarbstoff oder Indigo, der nur eine vorübergehende Rolle spielt, d. h. nur so lange sichtbar ist, als die Tinte noch flüssig und die Schriftzüge ganz frisch sind, beim Nachdunkeln auf dem Papiere aber bald verdeckt wird von dem hierbei sich bildenden nachträglichen Farbstoff;

2. Gallussubstanz und Eisensalz, welche in der Tinte unvereinigt neben einander bestehen und an sich nur wenig gefärbt sind, durch die Bestandtheile des Papieres aber und unter dem Einflusse der Luft die schwarze, unlösliche und lichtbeständige Eisengallusverbindung — eben jenen nachträglichen Farbstoff — bilden, welcher allein der Tinte ihren dokumentarischen Werth verleiht;

3. Zusätze, wie Gummi, sauerreagirende Körper etc., welche die vorzeitige Bildung der unlöslichen Eisengallusverbindung in der flüssigen Tinte verhindern und die Leichtflüssigkeit fördern sollen.

Die unter 2 und 3 genannten Stoffe bilden zusammen eine nur schwach gefärbte wässerige Lösung, die sog. „Muttertinte", auch „Tintenkörper" genannt, welche so blass aus der Feder fliesst, dass sie zum Schreiben noch nicht tauglich ist. Durch Zusatz von Theerfarbstoffen u. s. w. erhält sie erst eine hinreichend intensive vorläufige Färbung. Nach dem Tone der letzteren richtet sich in der Regel die Bezeichnung der Tinte: Blaugrün aus der Feder fliessende Gallustinten werden jetzt allgemein nach Aug. Leonhardi's Vorgang „Alizarintinten" genannt; blaufliessende „Deutsche Reichstinte", „Anthracentinte", „Aleppotinte" etc., schwarzfliessende „Schwarze Gallustinte" etc.

Alle diese vorläufigen Färbungen werden aber nach dem Eintrocknen der Schriftzüge bei deren Nachdunkeln durch die nun erst erfolgende Bildung der schwarzen Eisengallusverbindung immer dunkler und, die richtige Zusammensetzung der Tinte vorausgesetzt, schliesslich schwarz.

Die chemische Ursache dieses Nachdunkelns der Eisengallustinten haben wir in dem mehrerwähnten Buche über Eisengallustinten einer eingehenden Besprechung unterzogen und an der Hand von Versuchen gezeigt, dass die entstehende Dunkelfärbung auf dem Phenolcharakter des Tannins und der Gallussäure beruht. Stickstofffreie phenolartige Körper liefern mit Eisensalz auf Papier fixirbare, kräftige Färbungen, wenn sie entweder zwei freie Hydroxylgruppen in Orthostellung oder eine freie Hydroxyl- und eine Karboxylgruppe, ebenfalls in Orthostellung zu einander, enthalten.

Die Schriftzüge einer guten Eisengallustinte sollen nun gegen Luft, Licht, sowie nach dem Eintrocknen und völligen Entwicklung auch gegen Wasser durchaus widerstandsfähig sein. Es zeigte sich jedoch, dass die Färbungen derjenigen Phenole, welche nur 2 freie Hydroxyle in Orthostellung oder ein Hydroxyl und ein Karboxyl in Orthostellung besitzen, nicht genügend wasserbeständig sind. Eine hinreichende Widerstandsfähigkeit gegen Licht, Luft und Wasser wohnt vielmehr nur den Färbungen derjenigen Phenole inne, welche drei freie benachbarte Phenolhydroxyle enthalten. Allerdings dürfen neben diesen nicht noch störende Atomgruppen, wie z. B. die Nitrogruppe, vorhanden sein, so dass man zu dem Schlusse kommt: Drei freie Phenolhydroxyle in Orthostellung kennzeichnen die für Gallussäure und Tannin charakteristische tinktogene Atomgruppirung. Dass der Wasserstoff des Phenolhydroxyls der Träger der Reaktion ist, zeigt sich daran, dass die Fähigkeit eines Phenols, mit Eisensalzen fixirbare und beständige Färbungen zu liefern, wieder aufgehoben wird, wenn man diesen Wasserstoff durch Radikale ersetzt.

Die Wasserstoffe des Benzolkerns nehmen an der Reaktion direkt

nicht theil, da diese auch dann noch eintritt, wenn jene ganz oder theilweise substituirt werden. Hingegen übt eine solche Substitution auf die Nüance der Färbung einen bedeutenden Einfluss aus: Je saurer der Substituent und je mehr Wasserstoffe durch einen solchen ersetzt werden, um so heller wird die Färbung.

Das Karboxyl der Gallussäure wirkt nicht tinktogen, da ihre Ester noch intensiver anfärben, als die freie Gallussäure selbst. Alle Körper, welche die gleiche tinktogene Atomgruppirung wie Gallussäure und Tannin — drei freie Phenolhydroxyle in Orthostellung — besitzen, nennen wir „Gallussubstanzen", den Gehalt einer Tinte an solchen Körpern ihren „Gallusgehalt". Ausser Gallussäure und Tannin rechnen wir zu diesen Gallussubstanzen: Pyrogallol und alle diejenigen seiner Derivate, in welchen der Wasserstoff der 3 Phenolhydroxyle nicht substituirt ist z. B. Mono-, Di- und Tribrompyrogallol, Pyrogallolsulfonsäure, Pyrogallolkarbonsäure, Gallussäure-Ester, Mono- und Dibromgallussäure und ihre Ester, Hämatoxylin etc. Vergleichen wir die Intensität der Färbungen, welche die Gallussubstanzen mit Eisensalzen liefern, so sehen wir, dass diejenige des Tannins zu den hellsten gehört, diejenige der Gallussäure und ihrer Ester, sowie des Hämatoxylins, indessen weit dunkler sind. Eine Tinte, welche neben 4 g Eisen noch 30 g Gerbsäure enthält, giebt nicht einmal schwarze, sondern nur graue Schriftzüge.

Weitere Versuche zeigten dann, dass die Färbungen der Eisengallusverbindungen um so lichtbeständiger sind, je dunkler sie sind, was gerade für die Beurtheilung des dokumentarischen Werthes einer Tinte von grössster Bedeutung ist.

Das Tannin darf demnach gar nicht als diejenige Substanz betrachtet werden, welche vor allen anderen befähigt wäre, Tinten von dokumentarischem Werthe zu liefern; andere Substanzen — nicht blos Gallussäure — sind hierzu weit besser geeignet.

Diese hier nur flüchtig skizzirten Thatsachen sind es, welche uns bewogen haben, an Stelle der Forderung von 30 g Gerb- und Gallussäure aus Galläpfeln unsere Anforderung 11 zu setzen.

Hierzu kommt, dass wir gar nicht in der Lage sind, festzustellen, ob jene Forderung von 30 g Galläpfel-Gerb- und Gallussäure auch wirklich erfüllt wird, da hierfür keine Methode bekannt ist und diejenige der Königl. chem. techn. Versuchsanstalt in Berlin gänzlich unzuverlässig ist, wie wir in unserem Buche eingehend begründet haben. Und schliesslich wird hierbei auch gar nicht darauf geachtet, ob wirklich die sämmtlichen 30 g Gerb- und Gallussäure sich mit dem Eisen verbinden können, oder ob sie hieran nicht vielleicht zum Theil durch unzweckmässige Zusätze gehindert werden.

Ist der Eisen- und Gallusgehalt in einer Eisengallustinte hin-

reichend gross und sind gleichzeitig solche andere Substanzen, welche, wie z. B. Mineralsäuren, der Vereinigung von Eisen- und Gallussubstanz entgegenwirken, nur in eben hinreichenden geringen Mengen vorhanden, so wird die Tinte dokumentarischen Werth besitzen.

Ob das der Fall ist, erfährt man durch einen sachgemässen Vergleich mit einer selbstbereiteten Tinte von notorisch hinreichendem Gehalt an Gallussubstanz, abgesehen von der Eisenbestimmung. Hierauf gründet sich unsere im folgenden Abschnitte zu beschreibende Prüfungsmethode.

2. Prüfung.

I. Qualitative Untersuchung.

Die Seite 620 u. 621 gegebene Uebersicht nach der Beschaffenheit bietet zunächst einige Anhaltpunkte für Feststellung der Hauptbestandtheile einer Tinte.

Die specielle Untersuchung wird häufig sehr erschwert durch die grosse Zahl der zur Verwendung kommenden Farbstoffe und anderer Körper, sowie durch die oft geradezu unglaublichen Kombinationeu der verschiedensten Substanzen. Dazu kommt der weitere Umstand, dass in vielen Fällen durch Wechselwirkung der einzelnen Bestandtheile neue, oft unbekannte Körper entstehen, deren Identificirung vorderhand nur selten möglich ist und deren Reaktionen den Nachweis der übrigen intakt gebliebenen Bestandtheile erschweren.

Nach allgemeinen analytischen Grundsätzen lassen sich in der Regel die Bronce-, Signir-, Aetz- und sympathetischen Tinten, meist auch die Wäschezeichen- und Autographietinten untersuchen. Die Anwesenheit organischer Bestandtheile, namentlich die gleichzeitige von Pflanzenextrakten neben künstlichen organischen Farbstoffen, gestalten die Untersuchung schwieriger.

In diesen Fällen, wie auch bei den übrigen Tinten, wenn die später anzuführenden diagnostischen Reaktionen nicht genügende Klarheit schaffen, liegt es nahe, derartige Bestandtheile durch Ausschütteln mit Aether, Chloroform, Benzin etc. zu isoliren. Wir haben zuweilen auf diese Weise günstige Resultate erzielt, zumal u. A. in solchen Fällen, in denen eine Farbstoffbase vorher durch Alkalien freigemacht werden konnte. Da es bisher noch nicht sehr häufig nothwendig war, auf diese Weise zu operiren, so sind die vorliegenden Erfahrungen keine derartig umfangreichen, dass ein näheres Eingehen auf dieselben hier am Platze wäre.

Dagegen empfehlen wir, bei allen Tintenuntersuchungen die Färbungen, welche die Tinte auf Papier hervorbringt, zuerst als Versuchs-

material zur Anstellung von diagnostischen Reaktionen zu benutzen und sich hierbei der im Folgenden beschriebenen Streifenmethode zu bedienen.

Streifenmethode.

Bringt man die Tinte mittels der Schreibfeder auf Papier, so sind die entstandenen Schriftzüge in der Regel so schmal und ungleich, dass sie nur ungenügendes Versuchsmaterial darbieten. Auch mit der Reissfeder gezogene Linien sind nicht breit genug. Zudem greift in den meisten Fällen die Tinte den Stahl der Schreib- und Reissfeder an. Hierbei kommt nicht allein Eisen in die Tinte, sondern letztere wird auch noch einer Reduktion ausgesetzt, die häufig deutlich sichtbare Veränderungen hervorruft.

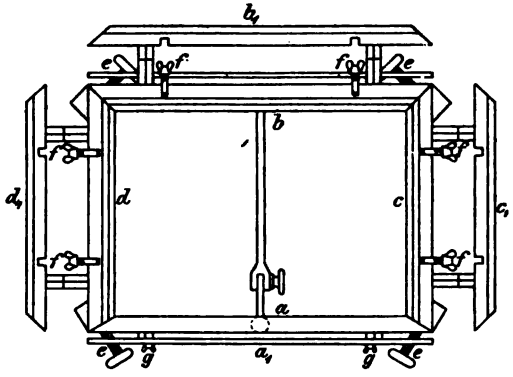
Wir bedienen uns daher seit Jahren der in unserer Schrift über Eisengallustinten beschriebenen „Streifen"-Methode, die sich als durchaus brauchbar erwiesen hat. Wir spannen ein Stück besten weissen Schreibpapieres (Papierklasse 1, Stoffklasse 1, Normalformat 1) in einen eisernen Rahmen ein, der unter 45° geneigt aufgestellt ist. Unter mehreren Papiersorten, die wir benutzten, fanden wir die Marke „Jungfrau" No. 1/1014 weiss von F. W. Abel in Magdeburg als die geeignetste.

Der Rahmen ist in Fig. 81 und 82 abgebildet. Er besteht aus vier Seitentheilen *a*, *b*, *c*, *d*, welche durch Schrauben *e* so mit einander verbunden sind, dass sie von einander entfernt und wieder gegeneinander bis zur Berührung genähert werden können. Auf die unteren Seitentheile *b*, *c*, *d*, passen die zugehörigen oberen b_1, c_1, d_1, welche auf erstere vermittelst der Flügelschrauben *f* fest aufgepresst werden können. Der zu *a* gehörige Theil a_1 wird an ersteres durch die Schrauben *g* nicht von oben, sondern von aussen angepresst. Auf den Theilen *b*, *c* und *d* sind Hohlkehlen angebracht, in welche Stäbe auf der unteren Seite von b_1, c_1 und d_1 eingreifen. Soll der Bogen eingespannt werden, so wird zunächst der Rahmen durch Anziehen der Schrauben *e* fest geschlossen, dann wird der Bogen mit seiner unteren Kante zwischen *a* und a_1 eingespannt, nach oben umgelegt, wobei jede Faltenbildung sorgfältig zu vermeiden ist, und durch Aufpressen der Theile b_1, c_1 und d_1 festgeklemmt. Darauf erweitert man den ganzen Rahmen durch Aufdrehen der Schrauben *e*, bis das Papier straff und glatt gespannt ist wie ein Trommelfell.

Nun pipettirt man mit Hilfe eines mit Marke versehenes Glasröhrchens eine bestimmte Menge Tinte heraus, setzt das Glasröhrchen auf das Papier auf, so dass es sich in senkrechter Lage befindet, und lässt durch Lüften des Fingers, welcher das obere Ende des Glasröhrchens verschloss, die Tinte auf dem Papier herunterfliessen. Damit

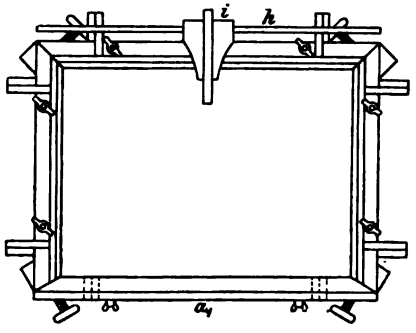
das Glasröhrchen in allen Fällen bequem und sicher unter demselben Winkel aufgesetzt werden kann, trägt die an dem Seitentheile *b* angebrachte Leitschiene *h* (Fig. 82) ein Gestell *i*, das auf derselben hin

Fig. 81.



und her geschoben werden kann. Indem man das Glasröhrchen in die Rinne dieses Gestelles legt, kann man es leicht in allen Fällen in dieselbe Lage (unter 45° zur Papierfläche) bringen. Die überschüssige, auf dem Papiere herunterrinnende und von diesem nicht aufgenommene Tinte sammelt sich in einer an a_1 angebrachten Rinne.

Fig. 82.



Derartige Rahmen liefert das mechanische Institut von Oskar Leuner an der technischen Hochschule zu Dresden.

Das von uns benutzte Glasröhrchen hat eine lichte Weite von 3,5 mm und eine Länge von 250 mm. Die Marke ist 62 mm vom unteren Ende entfernt, so dass die herauspipettirte Tinte ca. 0,6 g wiegt. Das untere Ende bleibt zweckmässiger Weise scharfkantig, weil dadurch die

Tinte nicht abtropft, während das obere, mit dem Finger zu verschliessende, an den Rändern rund geschmolzen wird.

Saugt man die Tinte in diesem Röhrchen bis zur Marke an, und lässt sie dann auf dem Papier heruntergleiten, so entsteht ein ca. 6 mm breiter Streifen, dessen Länge bei unserem Apparate 270 mm beträgt. Hierbei hat man zu beachten, dass keine Luftblasen auftreten, was indess bei einiger Uebung leicht vermieden werden kann. In der Regel platzen sie sofort beim Berühren mit einem spitzen Gegenstand. Wenn nämlich eine Luftblase auf dem Streifen hängen bleibt, so entsteht beim Eintrocknen an ihrer Stelle ein Fleck, der natürlich zu falschen Ergebnissen führen würde.

Hat man so mit den betr. Tinten die gewünschte Anzahl Streifen dargestellt, so lässt man den Rahmen mit dem Papierbogen solange in derselben Lage, bis die Tinte auf den Streifen vollkommen getrocknet ist.

Bei diesem Verfahren gleitet über das Papier bedeutend mehr Tinte herab, als darauf haften bleiben kann. Man sieht, dass auf dem eben fertig gebildeten, noch feuchten Streifen die Flüssigkeit beständig herunterrinnt, bis ein Gleichgewichtszustand zwischen der Neigung der Tinte, die schiefe Ebene herunterzufliessen, und ihrer Adhäsion am Papiere eingetreten ist.

Die Breite des Streifens und die Menge der darauf haftenden Tinte hängen vom Flüssigkeitsgrade und der Adhäsion der Tinte am Papier ab. Da nun alle Tinten denselben Zweck haben, so sind die beiden ebengenannten Eigenschaften bei allen ziemlich gleich gross, genau gleich selbstverständlich aber nicht. Wir fanden den Streifen bei den Gallustinten um so schmaler, je grösser die Kopirfähigkeit der Tinte war. Wenngleich auch diese Ungleichheit durchgehend gering war, so musste sie dennoch eine Fehlerquelle für die Methode sein. Wir haben uns nun damit geholfen, dass wir die Tinten vor Herstellung der Streifen sämmtlich gleichmässig mit destillirtem Wasser verdünnten; dadurch wurde jene Ungleichheit entweder völlig ausgeschlossen oder doch so verringert, dass sie vernachlässigt werden konnte. Weitere Gründe für das Verdünnen werden noch später angeführt.

Bei dieser Methode ist die Menge Tinte, welche den Streifen bedeckt, längs desselben nicht konstant; sie ist oben (am Anfang) am geringsten und nimmt nach unten zu. Da sich indessen ein Streifen genau unter denselben Bedingungen bildet wie der andere, so ist diese Zunahme bei allen Tinten in derselben Richtung hin gleich gross. Alle diejenigen Theile verschiedener Streifen, welche von den Anfängen derselben gleich weit entfernt sind, auf denen sich also die Tinte während des Heruntergleitens sozusagen in derselben Phase befand, können

daher hinsichtlich der Intensität der Färbung mit einander verglichen werden.

Bei unserem Apparate, welcher zur Aufnahme eines Papierbogens vom Normalformat I eingerichtet ist, können bequem 34 Streifen, deren Mittellinien um je 1 cm entfernt sind, angebracht werden. Sollte man Ursache zu der Vermuthung haben, dass das Papier auf dem Bogen nicht durchaus gleichmässig sei hinsichtlich der Leimung, Festigkeit etc., was natürlich von Einfluss auf die Beschaffenheit des Streifens sein muss, so kann man mehrere mit einander zu vergleichende Tinten wiederholt abwechselnd neben einander herunterfliessen lassen und so etwaige Unregelmässigkeiten sofort entdecken. Das erwähnte Papier von Abel erwies sich übrigens fast durchgängig als sehr gleichmässig. Ein solcher Papier-Spannrahmen ist bei der später zu beschreibenden Methode zur Prüfung der Normaltinten Klasse I auf genügendes Nachdunkeln unerlässlich. Bei den qualitativen Vorprüfungen hingegen, besonders bei Ausführung der im Folgenden zu beschreibenden diagnostischen Reaktionen, genügt es in den meisten Fällen, dass man das Papier einfach mittels Zwecken auf ein Stück Brett aufheftet, welches unter 45° geneigt aufgestellt ist. Das Pipettirröhrchen mit der Tinte wird dann nur frei mit der Hand gehalten und so die Streifen hervorgebracht.

Freilich fallen letztere nicht so gleichmässig aus, wie auf dem Spannrahmen, weil das Papier in Folge der gebildeten nassen Streifen leicht wellig wird und sich verzieht, was bei dem Rahmen vermieden wird.

Diagnostische Reaktionen.

Zunächst empfiehlt es sich, die Tinten auf Fliesspapier zu bringen, das bekanntlich eine theilweise Entmischung hervorruft. Da das gewöhnliche Filtrirpapier zu dem Zwecke zu dünn ist, so verwenden wir mit Vortheil ein starkes, mit der Bezeichnung A_2 TE von L. A. Enzinger in Worms a/Rh. Am besten verdünnt man die Tinten vorher, Schreibtinten mit dem gleichen, Kopirtinten mit dem doppelten oder dreifachen Volumen destillirten Wassers. Wir lassen nun von der Tinte sowohl einen Tropfen auf ein horizontal liegendes Stück des Papieres fallen und aufsaugen, als auch nach der Streifenmethode ein mittels Glasröhrchen herauspipettirtes Quantum auf einem anderen Stück, das auf einer schiefen Ebene aus Holz aufgezweckt ist, herunterrinnen. Sehr zu empfehlen ist ferner das bekannte Eintauchen senkrecht hängender Streifen aus gewöhnlichem Filtrirpapier in die betr. Tinte derart, dass nur das untere Ende des Streifens in die Tinte kommt. Letztere steigt dann im Streifen in die Höhe und zwar die einzelnen Bestandtheile je nach ihrem Diffusionsvermögen. Es empfiehlt sich, nicht so lange zu warten, bis das

Steigen aufgehört hat, weil dann die Unterschiede wieder geringer werden, besonders wenn die Tinte mehr als einen festen Bestandtheil gelöst enthält.

In allen drei Fällen findet mehr oder minder deutliche Entmischung statt, die sich durch charakteristisch gefärbte Zonen kenntlich macht. Durch Betupfen mit geeigneten Reagentien werden in der Regel Flecke hervorgebracht, deren Färbung Aufschluss über die Natur des betr. Bestandtheiles giebt.

Bei den Eisengallustinten ist die äusserste Zone nach dem Trocknen meist hellrostfarbig von basischem Eisenoxydsalz, das beim Betupfen mit Lösungen von Natriumbisulfat und Ferrocyankalium die Berlinerblau-Reaktion giebt.

Bei den Tinten, welche die Auszüge von chinesischen und kleinasiatischen Galläpfeln, den Knoppern, Dividivi, Valonea, Eichenholz, Kastanienholz und Kampecheholz als Gallussubstanz enthalten, ist nach 1 — 2 Tagen die äussere Zone breit und entweder rein hellrostfarben oder mit einem Stich in die Färbung des in der Tinte enthaltenen vorläufigen Farbstoffes. Die innere Zone ist blauschwarz, und zwar bei den Galläpfeln und Dividivi mit charakteristischen Linien gerändert, die bei Gerb- und Farbhölzern fehlen.

Nur bei Sumach, nnd besonders bei den Myrobalanen geht die schwarze Färbung der Eisengallusverbindung bis in die äusserste Zone, so dass letztere dunkelgrau erscheint. Bei den Myrobalanen ist zwischen äusserer und innerer Zone eine blauschwarze Linie, an welche sich nach innen erst ein helles graues Band anschliesst, das nach der Mitte zu schliesslich schwarz wird. Beim Sumach fehlt sowohl die scharfe schwarze Linie als auch das helle Zwischenband, und die gleichmässig blauschwarze innere Zone stösst direkt an die gelblichgrüne äussere. Bei den Chromblauholzschreibtinten und den Blauholzkopirtinten fehlt die äussere Zone entweder völlig, oder bei den letzteren ist sie ganz hellgrau und giebt keine Eisenreaktion. Dagegen zeigen alle Blauholztinten die charakteristische Rothfärbung, welche Schwefelsäure und und Natriumbisulfatlösung hervorbringen.

Des Weiteren empfehlen wir die Anwendung der Streifen-Methode auf Schreibpapier, wie sie im vorigen Abschnitt beschrieben ist. Zunächst kann man an diesen Streifen — besonders wenn die vorläufige Färbung der Tinte hell ist — die Eisengallustinten am Nachdunkeln erkennen. Ferner lassen sich durch Betupfen mit verdünnten Lösungen geeigneter Reagentien farbige oder auch farblose Stellen hervorrufen, deren Aussehen einen Schluss auf die Natur der in der Tinte enthaltenen Stoffe gestattet.

Eine vollständige Uebersicht über diese Reaktionen hier zu geben,

ist bei der grossen Anzahl der zur Tintenfabrikation gegenwärtig verwendeten Farbstoffe und sonstigen Bestandtheile nicht möglich. Für Diagnostizirung der Farbstoffe bieten ausgezeichnete Anhaltepunkte die bekannten Werke von Schultz, Julius, Lehne, Möhlau, Hummel-Knecht, Kertesz etc. (Vgl. auch den Abschnitt „Farbstoffe" am Schlusse dieses Bandes.)

Zu den folgenden Beispielen von diagnostischen Reaktionen sind eine Anzahl von Tinten ausgewählt, die uns als besonders charakteristisch erscheinen, deren Zusammensetzung aus der Fachlitteratur bekannt ist und die ihrer Beschaffenheit nach der durchschnittlichen Güte der betr. Tintensorten des Handels nahekommen. Um Irrthümer zu vermeiden, betonen wir aber, dass wir diese Tinten durchaus nicht für die besten ihrer Art halten. Wir müssen uns aber dieser Beispiele bedienen, weil wir die Zusammensetzung der Handelstinten aus naheliegenden Gründen nicht mittheilen können. Für den Versuch werden alle Tinten mit dem gleichen Volumen destillirten Wassers verdünnt und dann mittels der Streifenmethode auf Schreibpapier in circa 2 cm von einander entfernten Streifen herunterfliessen gelassen. Nach mindestens eintägigem Trocknen in möglichst reiner Luft bringt man mittels Glasstab einen Tropfen der Reagenslösung auf die Streifen gleichweit vom Anfang derart, dass der Tropfen halb auf den Streifen, halb auf das weisse Papier kommt, und beobachtet die eventuell sofort eintretende Farbenveränderung und endlich diejenige, welche der eingetrocknete Fleck nach 24 Stunden angenommen hat.

Nach der Art ihrer vorläufigen Färbung ordnen wir die als Beispiele herangezogenen Tinten in 5 Gruppen und zwar in blau, grün, roth, violett, braun und schwarz aus der Feder fliessende. Von den Reagenslösungen enthält Natronlauge 2,5% NaOH, Oxalsäurelösung 1,5% kryst. Säure, die übrigen sämmtlich 5% vom Reagens, Zinnchlorür, ausserdem noch 5% HCl.

I. Gruppe: blau fliessende Tinten.

1. Tinte enthält: lösliches Berlinerblau aus 30‰ Blutlaugensalz
2. - - 1‰ Indigosulfosaures Natron
3. - - 12‰ Bayrischblau DSF
4. - - 5‰ Methylenblau

bleiben dauernd blau, dunkeln also nicht nach.

5. - ist eine blaufliessende Eisengallustinte und zwar der später zu beschreibende Typus für Eisengallustinten mit blauer vorläufiger Färbung; dunkelt nach und wird schliesslich schwarz, wodurch sie sich schon als Eisengallustinte kenntlich macht.

Aussehen der betupften Stellen:

Tinte No. 1—5:

Reagens		1.	2.	3.	4.	5.
Natronlauge	sofort	weiss	gelb	braun	violett	braun
	nach 1 Tag	weiss mit gelbem Rand	weiss mit gelbem Rand	weiss mit gelbem Rand	grünblau mit grünem Rand	dgl.
Schwefelsäure	sofort	unverändert	unverändert	dunklerblau	hellerblau	hellerblau
	nach 1 Tag	dunklerblau	weiss	dgl.	weiss mit grünem Rand	graublau
Oxalsäure	sofort	unverändert	unverändert	dunklerblau	hellerblau	hellerblau
	nach 1 Tag	dunklerblau	weiss	dgl.	dgl.	dgl.
Soda	sofort	weiss	hellerblau	schwarzblau	hellblau	bräunlichblau
	nach 1 Tag	dgl.	hellblaugrau	hellgelb mit grünem Rand	grünblau	braun
Natriumbisulfat	sofort	unverändert	unverändert	dunklerblau	hellerblau	hellblau
	nach 1 Tag	dunklerblau	weiss	dgl.	dgl.	dgl.
Natriumsulfit	sofort	violettblau	hellerblau	weiss	hellerblau	röthlichgrau
	nach 1 Tag	weiss	weiss	dgl.	hellblau	braun
Kaliumoxalat	sofort	hellgrau	unverändert	unverändert	hellerblau	unverändert
	nach 1 Tag	weiss	hellblaugrau	hellblaugrün	hellblau	braun
Zinnchlorür mit Salzsäure	sofort	unverändert	weiss	unverändert	weiss	hellblau
	nach 1 Tag	dgl.	dgl.	dunklerblau	dgl.	graublau mit grünem Rand

II. Gruppe: grün fliessende Tinten.

6. Tinte enthält 12‰ Säuregrün } bleiben dauernd
7. - - 2‰ Malachitgrün } grün
8. - ist grünfliessender Typus für Eisengallustinten; wird schwarz.

Tinte No. 6—8:

Reagens		6.	7.	8.
Ammoniak	sofort	weiss	hellgrün	grünlichbraun
	nach 1 Tag	hellgrün	dgl.	dgl.
Natronlauge	sofort	weiss	hellgrün	braun
	nach 1 Tag	weiss mit gelbem Rand	weiss mit gelbem Rand	dgl.
Soda	sofort	hellergrün	hellergrün	bräunlichgrün
	nach 1 Tag	weiss	hellgrün	braun
Natrium-sulfit	sofort	weiss	hellgrün	graugrün
	nach 1 Tag	dgl.	blassgrün	braun
Borax	sofort	hellgrün	unverändert	graubraun
	nach 1 Tag	weiss	hellergrün	braun
Salpetersäure	sofort	hellgrün	hellgelbgrün	hellblaugrün
	nach 1 Tag	weiss mit grauem Rand	weiss mit graugrünem Rande	graublau
Schwefelsäure	sofort	hellgrün	hellgelbgrün	hellblaugrün
	nach 1 Tag	weiss	weiss mit gelbem Rand	graublau

III. Gruppe: roth fliessende Tinten.

9. Tinte enthält 5‰ Nakarat S
10. - - 2‰ Fuchsin F } bleiben dauernd
11. - - 15‰ Eosin A } roth.
12. - - 16,5‰ Karmin + 7‰ NH_3
13. - ist rothfliessender Typus für Eisengallustinten; wird schwarz.

Tinte No. 9—13:

Reagens		9.	10.	11.	12.	13.
Natronlauge	sofort	gelbgrau	hellroth	gelbroth	röthlich-grau	grauroth
	nach 1 Tag	weiss mit grauroth. Rand	blassroth	weiss mit orange-farb. Rand	weiss mit dunkel-rothem Rand	braun
Schwefelsäure	sofort	unver-ändert	hellgrau	hellgelb	unver-ändert	hellroth
	nach 1 Tag	grauroth	weiss	dgl.	hellbraun-roth	dgl.
Oxalsäure	sofort	unver-ändert	unver-ändert	gelb	unver-ändert	hellroth
	nach 1 Tag	hellgrau-roth	hellblau-grau	dgl.	dgl.	dgl.
Soda	sofort	röthlich-grau	unver-ändert	gelbroth	röthlich-grau	braun
	nach 1 Tag	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.
Natriumbisulfat	sofort	unver-ändert	röthlich-grau	gelb	unver-ändert	hellroth
	nach 1 Tag	hellroth	hellblau-grau	dgl.	dgl.	dgl.
Zinnchlorür mit Salzsäure	sofort	unver-ändert	weiss	hellgelb	unver-ändert	hellroth
	nach 1 Tag	hellgrau mit vio-lett. Rand	weiss mit dunkel-grünem Rand	dgl.	dgl.	weiss mit hellrothem Rand

IV. Gruppe: violett und braun fliessende Tinten.

14. Tinte enthält 3‰ Methylviolett — bleibt dauernd reinviolett.
15. - ist Chromblauholzschreibtinte, enthält 20‰ Blauholz-extrakt, 3‰ Kaliumchromat und 20‰ Soda — fliesst violettschwarz und wird grauschwarz.

16. Tinte ist Wolframtinte, enthält 45‰ Blauholzextrakt, 15,6‰ wolframsaures Natron, 4‰ Weinsäure und 0,3‰ Salicylsäure, fliesst schwarzviolett und wird violettschwarz.
17. - ist Blauholzkopirtinte, enthält 80‰ Blauholzextrakt, 20‰ Thonerdesulfat, 5‰ Oxalsäure, 40‰ Ammonoxalat, 10‰ Traubenzucker, 5‰ Kaliumbichromat und 1,5‰ Salicylsäure — fliesst braun und wird violettschwarz.
18. - enthält 25‰ Alizarin und 10‰ Ammoniak — fliesst dunkelroth und wird braun.

Tinte No. 14—18:

Reagens		14.	15.	16.	17.	18.
Ammoniak	sofort	unverändert	unverändert	röthlichblau	blau	dunkelroth
	nach 1 Tag	hellviolett	dgl.	violettschwarz	violettschwarz	dgl.
Natronlauge	sofort	hellerviolett	hellgelb	grauviolett	braun mit blauem Rand	blau mit roth. Rand
	nach 1 Tag	hellgrau	hellgraugelb	hellgraugelb mit braunem Rand	hellgraugelb mit braunem Rand	hellbraun mit dunkl. Rand
Schwefelsäure	sofort	hellgrün	grauroth	rothviolett	hellgelbroth	hellgeb
	nach 1 Tag	hellgelbgrau	hellgrauroth mit dunkelrothem Rand	dunkelroth	gelbroth	dgl.
Natriumsulfit	sofort	hellerviolett	unverändert	hellgrau	hellgrauviolett	violett
	nach 1 Tag	dgl.	hellgrau	dgl.	hellgrau	dunkelroth
Borax	sofort	unverändert	unverändert	hellgrau	blau	rothbraun
	nach 1 Tag	hellerviolett	hellgrau	dgl.	hellviolettgrau	dunkelroth
Kupfervitriol	sofort	unverändert	unverändert	unverändert	dunkelgraublau	braun
	nach 1 Tag	violett	dgl.	blauschwarz	blauschwarz	dgl.
Zinnchlorür mit Salzsäure	sofort	hellgraublau	grauviolett	rothviolett	rothviolett	gelb
	nach 1 Tag	weiss mit grünem Rand	hellgrauroth mit dunkelrothem Rand	dunkelroth	dunkelroth	dgl.

V. Gruppe: schwarzfliessende Tinten.

19. Tinte enthält 12‰ Bayrischblau, 3‰ Säuregrün, 15‰ Kastanienbraun — fliesst blauschwarz und wird grauschwarz.
20. - enthält 12,5‰ Nigrosin — fliesst blauschwarz und wird grauschwarz.
21. - ist schwarzfliessender Typus für Eisengallustinte — fliesst blauschwarz und wird tiefschwarz.
22. - ist Vanadintinte, enthält 100‰ Tannin und 4‰ Ammonvanadat — fliesst tiefschwarz und wird nach einigen Tagen graugrün.
23. - enthält 100‰ Russ, 65‰ Schellack und 65‰ Borax — fliesst tiefschwarz und bleibt tiefschwarz —.

Tinte No. 19—23:

Reagens		19.	20.	21.	22.	23.
Natronlauge	sofort	braunroth	hellgrau	braun	grünbraun	unverändert
	nach 1 Tag	hellrothgrau mit dunkelrothem R.	dgl.	dgl.	hellgelbgrau	dgl.
Soda	sofort	grauviolett	violettgrau	braun	bläulichgrün	unverändert
	nach 1 Tag	grauroth	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.
Schwefelsäure	sofort	dunkelblau	grau	graublau	hellgrau	unverändert
	nach 1 Tag	dunkelblau mit violettem Rand	graublau	dgl.	hellgelbgrau	dgl.
Natriumsulfit	sofort	gelbroth	violettgrau	braunviolett	unverändert	unverändert
	nach 1 Tag	hellbraun	dgl.	braun	braun	dgl.
Zinnchlorür	sofort	dunkelblau	blaugrau	blaugrau	graugelb	unverändert
	nach 1 Tag	dgl.	dgl.	graublau	dgl.	dgl.

Gegen eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron ist von allen 23 Tinten nur die letzte beständig, deren Farbstoff aus Russ besteht; alle anderen werden sofort gebleicht.

Unter den buntfarbigen Tinten sind die sogenannten Ausziehtuschen noch hervorzuheben, die nach dem Trocknen meist wasserfest sind. Es empfiehlt sich daher auch ausser anderen Reaktionen das Betupfen der Streifen mit Wasser.

In vorstehenden Tabellen sind beispielsweise nur besonders charakteristische Reaktionen ausgewählt, da eine ausführliche Aufzählung zu weit führen würde. Es lassen sich selbstverständlich je nach den Verhältnissen noch viele andere Reagentien verwenden, die vielleicht oft bessere Dienste leisten.

II. Prüfung der Normaltinten.

A. Tinten der Klasse I oder Eisengallustinten.

Die Beurtheilung der Eisengallustinten muss möglichst vielseitig sein, ohne darum dem Fabrikanten die Möglichkeit der Anwendung neuer Hilfsmittel und Präparate zu benehmen. Sie hat nicht allein Rücksicht zu nehmen auf den augenblicklichen Werth einer Tinte zu dokumentarischen Zwecken, sondern auch darauf, ob die fragliche Tinte ihren Werth auch während des Gebrauchs längere Zeit behält.

Dem Standpunkte unserer heutigen Kenntniss entsprechend werden diese Aufgaben erfüllt, wenn man die Tinte prüft auf

1. Schwarzwerden der Schriftzüge, das bedingt wird durch:
   a) den Eisengehalt,
   b) den Gehalt an Gallussubstanz und
   c) den Säuregehalt;
2. Haltbarkeit im Glase;
3. Leichtflüssigkeit;
4. Durchschlagkraft;
5. Nichtklebrigkeit der Schriftzüge nach dem Trocknen.

1. Prüfung auf Schwarzwerden oder Nachdunkeln der Schriftzüge.

Die Prüfung geschieht dadurch, dass man die fragliche Tinte mit einer selbstbereiteten Tinte von bekannter Zusammensetzung, dem sog. „Typus für Eisengallustinten“ hinsichtlich ihres Vermögens, nachzudunkeln, vergleicht.

Letzterer hat folgende Zusammensetzung:

23,4 g	Tannin, reinstes
7,7 -	Gallussäure
30,0 -	Eisenvitriol
10,0 -	Gummi arabicum
2,5 -	HCl entsprechende Salzsäure
1,0 -	Karbolsäure
1000,0 g.	

Die Bereitung dieses Typus geschieht in der Weise, dass man Tannin und Gallussäure in etwa bis 50° erwärmtem Wasser löst und dieser soweit als zulässig verdünnten Lösung dann die Gummilösung, die Salzsäure, die Eisenvitriollösung und die Karbolsäure zusetzt. Nachdem auf 1 l aufgefüllt und gut gemengt ist, lässt man mindestens 4 Tage an mässig warmem Orte (10—15° C.) stehen und zieht darauf die klare Lösung von dem inzwischen gebildeten geringen Bodensatze ab. Dieser Bodensatz wird erstens dadurch hervorgerufen, dass das Tannin wohl nie absolut rein in den Handel kommt, sowie zweitens durch den Gummi, welcher, abgesehen von seinem Gehalte an fremden Beimengungen, in Folge seines Kalkgehaltes mit Eisenvitriol Gips niederschlägt. Eine Fällung des Tannins durch die Salzsäure ist, wenn die Flüssigkeiten vorsichtig in möglichster Verdünnung gemischt werden, nicht zu befürchten. In den meisten Fällen wird die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nach 4 Tagen so klar sein, dass sie nicht filtrirt zu werden braucht. Da durch die Untersuchungen v. Schröder's nachgewiesen wurde, dass Filtrirpapier nicht unbedeutende Mengen Gerbsäure absorbirt, ist überhaupt die Anwendung eines solchen möglichst zu vermeiden. Lässt sie sich indessen nicht umgehen, so bringen wir das von v. Schröder empfohlene „feinste weisse Filtrirpapier" (37 × 46 cm) von H. Trommsdorf in Erfurt in Vorschlag, da dieses nur sehr geringe Absorptionsfähigkeit für Gerbstoff besitzt.

Der so erhaltene Typus besitzt eine schwach bläulichgraue vorläufige Färbung und muss noch nachgefärbt werden, um als Vergleichsobjekt für eine zu prüfende käufliche Tinte dienen zu können. Es ist selbstverständlich, dass bei dem von uns vorgeschlagenen Verfahren nur gleichartig und gleichkräftig gefärbte Tinten mit einander hinsichtlich ihres Vermögens, schwarz nachzudunkeln, verglichen werden können. Wollte man eine Tinte, welche mit blauer Farbe aus der Feder fliesst, mit einer grüngefärbten vergleichen, so würde man ebenso leicht grobe Fehler begehen können, wie bei der Vergleichung einer hellen mit einer dunklen Tinte.

Deshalb muss der Typus jedesmal genau so wie die zu prüfende Tinte gefärbt werden!

Wenn dies auch für den ersten Augenblick zeitraubend und umständlich erscheint, so lässt sich dennoch der gewünschte Farbenton sehr schnell und leicht bei einiger Uebung erreichen, wenn man sich mehrere verschiedenartig und verschieden stark gefärbte Typen vorräthig hält und diese dann zur Erzeugung des gewünschten Farbentons mit einander mengt.

Die grösste Sorgfalt erfordert die Beurtheilung einer sogleich schwarz aus der Feder fliessenden Eisengallustinte. Jedoch existirt eine solche, welche bei guter Schreibfähigkeit u. s. w. wirklich sofort derartig schwarz aus der Feder fliesst, dass ein Nachdunkeln bei ihr nicht mehr bemerkbar wird, heutzutage unseres Wissens noch nicht. Die schwarze Färbung solcher Tinten wird erzielt durch Anwendung relativ grosser Mengen verschiedener (meist Theer-) Farbstoffe; derselben wird jedoch bald eine Grenze gesetzt durch den schädlichen Einfluss, den diese auf die Leichtflüssigkeit der Tinte ausüben. Da zudem bei unserem Verfahren die Tinten erstens mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt (vgl. unten), also bedeutend heller mit einander verglichen werden, und man zweitens die mit ihnen erzeugten Streifen nach dem Trocknen mit Wasser und Spiritus behandelt, um alles löslich Gebliebene, auch Farbstoffe, zu entfernen, so lassen sich auch in diesem Falle die Farbintensitäten der dann noch unlöslich zurückgebliebenen Eisengallusverbindungen mit einander vergleichen.

Als Beispiele für die vorräthig zu haltenden gefärbten Typen mögen die vier von uns benutzten Kompositionen dienen.

Die angewendeten Farben waren:

Blau = Bayerisch Blau D SF der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin,
Roth = Nacarat S derselben Fabrik,
Grün = Säure-Grün VBSPo von K. Oehler in Offenbach,
Braun = Kastanienbraun derselben Fabrik.

Beispielsweise erhält man einen mittelkräftig

	blau	grün	roth	schwarz fliessenden Typus
durch	2,2 g	1,0 g	—	2,5 g Blau
	—	2,5 g	—	0,5 g Grün
	—	—	2,5 g	— Roth
	—	—	—	3,5 g Braun pro Liter.

Durch Vermehrung oder Verminderung dieser Farbstoffzusätze (letztere am schnellsten erreicht durch Mengen mit dem ungefärbten Typus), sowie durch Kombiniren dieser verschieden gefärbten Typen mit einander, lassen sich in kurzer Zeit alle gewünschten Nuancen erzielen.

Wir betonen, dass dieser Typus nicht etwa das Muster oder Ideal einer Eisengallustinte darstellen, sondern im Gegentheil quasi die unterste zulässige Grenze für die Güte einer Tinte der Klasse I bezeichnen soll. Dass man bei Anwendung anderer Präparate unter Umständen ebenso werthvolle, in gewisser Hinsicht sogar noch bessere Tinten bereiten kann, ist uns wohl bekannt, eine Mittheilung derartiger Recepte kann aber hier nicht unsere Aufgabe sein.

In Bezug auf die beim Typus anzuwendende Menge Tannin bemerken wir, dass wir hierunter natürlich nur denjenigen Theil des reinsten käuflichen Tannins in Rechnung ziehen, welcher vom Hautpulver bei der bekannten Methode der Gerbstoffbestimmung absorbirt wird.

Bei Feststellung der Mengen von Tannin und Eisenvitriol haben wir uns an die Grundsätze für amtliche Tintenprüfung angelehnt, nur 6 g Eisen (= 30 g Eisenvitriol) statt 4 g gewählt und einen Theil des Tannins nach der Gleichung

$$C_{14}H_{10}O_9 + H_2O = 2\,C_7H_6O_5$$

durch Gallussäure ersetzt, um hierdurch intensiveres Nachdunkeln zu erzielen. Mehr als 7,7 g Gallussäure pro Liter lässt sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht verwenden.

Zur Ausführung der Prüfung auf Nachdunkeln öffnet man die Flasche, welche die zu untersuchende Tinte enthält, vorsichtig, indem man jedes Schütteln vermeidet, pipettirt ca. 15 ccm Tinte heraus und verschliesst die Flasche sofort wieder durch einen Kork zwar luftdicht, aber so lose, dass sie später wieder ohne jedes Schütteln entkorkt werden kann. Darauf lässt man die Tintenflasche drei Tage lang an einem etwa 15° warmen Orte ruhig stehen. Inzwischen bereitet man sich einen Typus von derselben Färbung wie die Tinte, indem man als Muster die herauspipettirten 15 ccm benutzt.

Hat man den gleich gefärbten Typus fertig, so wendet man die auf Seite 630—633 beschriebene Streifenmethode an, indem man Tinte und Typus, sowohl unverdünnt als auch mit dem gleichen Volumen destillirten Wassers verdünnt, über das Papier herunterfliessen lässt und zwar in beiden Fällen drei- oder viermal abwechselnd nebeneinander. Der Rahmen mit dem Papier wird solange in seiner Lage gelassen, bis die Flüssigkeit auf den Streifen vollkommen eingetrocknet ist, dann wird das Papier ausgespannt und an säure- und staubfreier Luft bei mittlerer Temperatur acht Tage lang in zerstreutem Tageslichte offen liegen gelassen. Die von der nicht verdünnten Tinte herrührenden Streifen werden dann noch speciell zur Beurtheilung der Leichtflüssigkeit, Durchschlagkraft und Klebrigkeit verwandt, während die mit der

verdünnten Tinte hervorgerufenen allein zur Prüfung des Nachdunkelns dienen. Wenn es sich nun nach Ablauf von acht Tagen zeigt, dass die verdünnte Tinte nicht so stark nachgedunkelt ist als der gleichfalls verdünnte Typus, so ist die Tinte als ungenügend zu bezeichnen, und wird die weitere Prüfung entbehrlich. Haben jedoch die Streifen der Tinte ebenso dunkle Färbung angenommen wie diejenige des Typus, so zerschneidet man den Bogen rechtwinklig zur Längsrichtung der Streifen in etwa 3 cm breite Bänder, taucht eines derselben in destillirtes Wasser, ein zweites in 85 %-igen Alkohol, ein drittes in 50 %-igen Alkohol und lässt sie darin zwei Tage liegen. Dann werden die Bänder herausgenommen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und die Farbintensitäten der zurückgebliebenen Streifen von Tinte und Typus mit einander verglichen. Soll die Tinte genügend sein, so muss der ihr zugehörige Streifen auf allen drei Bändern noch ebenso dunkel sein wie der mit derselben Flüssigkeit behandelte des Typus.

Die Behandlung der Streifen mit Wasser und Alkohol bezweckt, alle nach dem Trocknen noch löslich gebliebenen Substanzen zu entfernen, so dass die auf dem Papier zurückbleibende Färbung ein Maass für den Gehalt der Tinte an eigentlichen Gallussubstanzen liefert. Denn es muss, wie schon früher hervorgehoben, unterschieden werden, ob das eingetretene Nachdunkeln wirklich nur von Substanzen hervorgerufen wurde, welche drei benachbarte freie Phenolhydroxyle enthalten, also eigentliche „Gallussubstanzen“ sind, oder ob es etwa zum Theil oder ganz von jenen Ortho-Dioxy-Derivaten und Orthooxykarbonsäuren herrührt, welche mit Eisensalzen ebenfalls fixirbare Färbungen liefern. Wir fanden, dass Brenzkatechin und Protokatechusäure zwar lichtbeständige, aber nicht völlig wasserbeständige Färbungen erzeugen, während diejenigen der Orthooxykarbonsäuren weder licht- noch wasserbeständig sind. Die Behandlung mit Wasser bietet daher ein Mittel dar, zwischen diesen beiden Klassen und jenen eigentlichen Gallussubstanzen mit drei freien benachbarten Phenolhydroxylen unterscheiden zu können. Gleichzeitig aber kann man sich aus der Widerstandsfähigkeit der Färbung gegen Wasser noch ein Urtheil über den Gehalt der Tinte an freier Säure bilden. Je grösser dieser und je stärker die Säure ist, desto langsamer dunkeln die Schriftzüge nach; und wir müssen, wie schon früher begründet, auch eine Tinte verwerfen, welche zwar an und für sich den genügenden Gehalt an Gallussubstanzen besitzt, daneben aber so sauer ist, dass sie nur zu schwach oder zu langsam nachdunkelt.

Die Prüfung der Tinte auf den Säuregehalt, soweit dieser von Einfluss auf ihren dokumentarischen Werth ist, wird gleichzeitig bei der im Vorstehenden beschriebenen Prüfung auf Nachdunkeln erledigt.

Die Feststellung des Eisengehaltes erfolgt nach allgemein bekannten Methoden. Ergiebt sich, dass dieser zu gering ist, so können die übrigen Prüfungen, sofern sie nicht besonders gewünscht werden, wegfallen, da eine Tinte mit zu wenig Eisen an sich schon als ungenügend zu bezeichnen ist.

2. Prüfung auf Haltbarkeit im Glase.

Eine gut abgelagerte Tinte soll sich in festverschlossener Flasche mindestens ein Jahr halten, ohne dass sie an den Seitenwänden eine Kruste ansetzt, vorausgesetzt, dass sie während dieser Zeit nicht zu stark abgekühlt wird. Bei einer sonst völlig tadellosen Tinte kann es jedoch vorkommen, dass sich in der Versandflasche am Boden und an den Seitenwänden Beschläge von Ausscheidungen bilden, wenn die Tinte in Folge plötzlich gesteigerten Bedarfs zu jung aus der Fabrik verschickt wurde, oder wenn sie zeitweilig an zu kaltem Orte gestanden hat. Will man daher die Prüfung auf Haltbarkeit vornehmen, so muss man immer von der fraglichen Tinte eine Probe entnehmen, diese durch ein kleines Faltenfilter filtriren, sodass sie völlig klar ist, und sodann zur Beobachtung verwenden. Eine genügend abgelagerte Tinte soll sich in einem an völlig staubfreiem Orte stehenden Tintenfasse mit ca. 1—2 cm weitem Halse ohne besondere Schutzvorrichtung wenigstens sechs Wochen halten, sobald als ihre Menge mindestens 25 g beträgt, wenn sie das Tintenfass wenigstens zur Hälfte anfüllt und die Höhe der Flüssigkeitssäule grösser ist, als ihr durchschnittlicher halber Durchmesser.

Die Zersetzung der Eisengallustinten wird durch Oxydation herbeigeführt. Sie geht demzufolge in offenen Gefässen schneller, in geschlossenen aber langsamer und nur bis zu einem gewissen Grade vor sich. Je grösser bei gegebener Menge einer Tinte deren Oberfläche ist, desto schneller wird in offenem Gefässe die Oxydation erfolgen. Es versteht sich von selbst, dass eine Vergleichung mehrerer Tinten mit einander unter genau denselben Bedingungen ausgeführt werden muss. Menge der Tinte, Grösse der Oberfläche derselben, Form und Grösse des Gefässes, in welchem sie sich befindet, Temperatur und sonstige Beschaffenheit der Luft müssen unter allen Umständen dieselben sein.

Wir verfahren dementsprechend bei der Prüfung auf Haltbarkeit im Glase in folgender Weise.

Von der fraglichen Tinte werden, nachdem dieselbe 3 Tage lang in der geschlossenen Versandflasche an kühlem Orte (10—15 ° C.) ruhig gestanden hat, jedesmal etwa 50 ccm aus der Mitte der Flüssigkeit herauspipettirt. Dieses Probenehmen geschieht sofort nach dem Oeffnen der Flasche. Die Probe wird sodann durch ein kleines Faltenfilter aus

feinstem weissen Filtrirpapier filtrirt, wobei man Sorge tragen muss, dass die durchfiltrirende Flüssigkeit nicht übermässig mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommt. Man wird daher alles Tropfen zu vermeiden suchen und den Trichter so stellen, dass er mit der Spitze in das Filtrat taucht. Von diesem Filtrat pipettirt man dann 25 ccm in eine vollkommen reine und trockene Flasche aus weissem Glase, welche 500 ccm fasst, cylindrische Form und geraden Boden besitzt. Die Höhe derselben beträgt 185 mm, ihr Durchmesser 72 mm. Die Mündung wird lose durch eine Kappe aus Fliesspapier bedeckt, damit nicht Staub und dergleichen in das Innere hineingelangen kann. Lässt man die Kappe weg, so ist die Möglichkeit vorhanden, dass in die eine Flasche mehr Staub geräth als in die andere, was, da dieser jedenfalls nicht ohne Einfluss auf die Zersetzung ist, zu falschen Resultaten führen kann. Eine so beschickte Flasche, in welcher die Flüssigkeit etwa 12 mm hoch steht, wird nun in einem Raume aufgestellt von Zimmertemperatur, in reiner, säure- und ammoniakfreier Luft. Sie erhält einen Platz in zerstreutem Tageslicht und wird nun mehrere Tage lang beobachtet. Will man dann die Flasche zur näheren Besichtigung in die Hand nehmen, so hat man jede schüttelnde Bewegung sorgfältig zu vermeiden, da sonst etwa an der Oberfläche gebildete hautartige Ausscheidungen niedersinken, als Bodensatz zum Vorschein kommen und dadurch falsche Deutung finden würden.

Sollten sich nun vor Ablauf von 14 Tagen Ausscheidungen an der Oberfläche, den Gefässwänden oder am Boden zeigen, so ist die Tinte wegen mangelhafter Haltbarkeit als ungenügend zu bezeichnen und deshalb zu verwerfen. Das weitere Prüfungsverfahren kann sofort eingestellt werden. Bleibt die Tinte aber 14 Tage lang vollkommen intakt, so besitzt sie die erforderliche Haltbarkeit im Glase.

Die Ausscheidungen treten in 3 Formen auf:

1. als Blätterbildung an der Oberfläche,
2. als Wandbeschlag und
3. als Bodensatz.

Zur Charakteristik dieser Ausscheidungen erwähnen wir kurz noch Folgendes:

Eine Tinte, welche bereits in der Versandflasche vor dem Oeffnen derselben einen Bodensatz abgesetzt hat, ist, wie bemerkt, noch nicht von vornherein zu verwerfen. Denn da man zur Bereitung der Tinte des billigeren Preises halber die wässerigen Auszüge der Galläpfel und dergleichen benutzen muss, welche ausser Gerb- und Gallussäure immer noch andere Extraktivstoffe enthalten, tritt meist bei dem Vermischen der Galläpfelbrühe mit der Lösung der übrigen Ingredienzien eine sich langsam vollziehende Ausscheidung ein, welche jedoch bei einer genügend

gelagerten und zum Versande reifen Tinte beendet sein soll. Wird nun eine solche sonst tadellose Tinte zu jung verschickt, so kann auch im Versandgefäss ein derartiger Bodensatz entstehen. Da aber diese Versandflaschen relativ nur wenig Tinte fassen, so ist die Ausscheidung in ihnen, sobald sie einzig die oben angeführte Ursache hat, sehr bald beendet: unseren Erfahrungen zufolge nach 3 Tagen; d. h. dann muss die Tinte noch sorgfältig durch ein Faltenfilter filtrirt werden, um die zunächst noch schwebend erhaltenen Theile der Ausscheidung zu entfernen. Entnimmt man nun hierauf die 25 ccm Probe und beobachtet an ihr noch eine fortdauernde weitere Ausscheidung, so kann diese, besonders wenn sie von der Oberfläche ausgeht, nicht mehr eine Folge der Jugend, sondern nur die einer fortschreitenden Zersetzung sein.

Besonders wird die letztere durch sog. Blätterbildung an der Oberfläche unter allen Umständen angezeigt.

Daher müssen wir eine Tinte, welche Blätterbildung auf der Oberfläche schon im Versandgefäss zeigt, von vornherein verwerfen.

Was die Natur des Wandbeschlages anlangt, so lässt sich darüber von vornherein nichts Bestimmtes angeben, da er nie allein auftritt, sondern gleichzeitig mit Blätterbildung oder Bodensatz. Man darf ihn wohl als Uebergang zwischen beiden Arten der Ausscheidung betrachten.

3. Prüfung auf Leichtflüssigkeit, Durchschlagkraft und Klebrigkeit.

Die Beurtheilung der Leichtflüssigkeit einer Tinte könnte man am einfachsten auf Probeschreiben gründen. Indessen gewährt ausserdem bereits die Form jener zur Beobachtung des Nachdunkelns hergestellten Streifen einen Schluss auf den Flüssigkeitsgrad der Tinte: an der Stelle, wo das Glasrohr auf den Papierbogen aufgesetzt wurde, also am Kopf des Streifens, bemerkt man eine ovale Verbreiterung desselben. Die von uns untersuchten Tintensorten des Handels zeigen sämmtlich ziemlich genau dieselbe Form des Kopfes und Breite des Streifens wie der von uns gewählte Typus, nur ist im Allgemeinen bei den kombinirten Schreib- und Kopirtinten der Streifen etwas schmäler als bei den reinen Schreibtinten.

Bei einer Flüssigkeit aber, welche allzu leicht aus der Feder fliesst (sozusagen schiesst) und auf dem Papiere breitläuft, besitzt jener Kopf bedeutend grösseren Umfang, und die Breite des Streifens nimmt nach unten zu ab.

Wir empfehlen daher, bei der Beurtheilung des Flüssigkeitsgrades einer Tinte neben der Schreibprobe auch die Form und Breite des betreffenden Streifens zu berücksichtigen und diese mit denjenigen des Typus zu vergleichen.

Im Publikum hört man öfters Klagen, dass diese oder jene Tinte eine schlechte Schreibfähigkeit besässe, dass sie bald stocke, bald breitlaufe. Wir möchten bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, dass hierbei in vielen Fällen nicht die Tinte, sondern entweder die Schreibfeder oder das Papier schuld ist. Besonders das letztere zeigt nach unseren Erfahrungen sehr oft mangelhafte Schreibfähigkeit. So fanden wir auch bei dem von uns benutzten Normalpapiere der Klasse I unter etwa 20 Bogen einen, auf welchem die Streifen mancher Flüssigkeiten nicht dieselben scharfen und gleichmässig glatten Ränder zeigten wie auf den anderen 19 Bogen. Bei geringeren Papiersorten war diese Erscheinung noch viel häufiger zu bemerken. Bei einer sorgfältigen Vergleichung durch Probeschreiben stellte es sich heraus, dass jene fraglichen Bogen nicht die gleich gute Schreibfähigkeit wie die übrigen besassen. Bei gewissen, sogar besseren Papiersorten befinden sich auch auf ein und demselben Bogen einzelne Stellen, auf welchen die Tinte schmiert und breitläuft oder auch stockt, während der übrige Theil des Papiers tadellos ist.

Bei der Prüfung auf Leichtflüssigkeit einer Tinte hat man ferner zu beobachten, ob sie durch das Papier durchschlägt. Diese Beobachtung lässt sich ausser an Schriftproben ebenfalls sehr bequem an jenen Streifen anstellen, wobei man den Typus wiederum als Maassstab verwenden wird.

Was die Prüfung einer Tinte hinsichtlich der Klebrigkeit ihrer Schriftzüge anlangt, so genügt wohl der Hinweis, dass man ein Stück Normalpapier mit der fraglichen Tinte und dem Typus, und zwar abwechselnd mehrere Zeilen untereinander, beschreibt und die Klebrigkeit nach dem Trocknen durch Aufdrücken der Hand oder eines Stücks Papier vergleicht. Bei der Beurtheilung kopirfähiger Eisengallustinten wird man hierbei zu berücksichtigen haben, dass deren Schriftzüge nicht so schnell vollkommen eintrocknen dürfen, wie die der nichtkopirfähigen, eine wirkliche Klebrigkeit darf indess auch bei den Kopirtinten nicht bemerkbar sein.

B. Tinten der Klasse II.

Die Prüfung der Tinten der Klasse II erstreckt sich auf: dreitägige Haltbarkeit im Glase, Verhalten der Schriftzüge nach dem Trocknen gegen Wasser und Alkohol, Flüssigkeitsgrad, Durchschlagkraft und Klebrigkeit. Die Ausführung geschieht in gleicher Weise wie die entsprechende für Klasse I.

Prüfung auf Kopirfähigkeit von Tinten.

Die Kopirfähigkeit der Tinten hängt nicht nur von Zusätzen ab, welche bewirken, dass die Schriftzüge eine Zeit lang löslich bleiben,

sondern auch vom Gehalt an färbenden, in das Kopirpapier eindringenden Substanzen. Soll nun konstatirt werden, dass die eine Tinte so gut wie gar nicht, eine andere aber mehr oder minder stark kopirt, was im ersteren Falle für die reinen sog. Schreib- oder Buchtinten, im letzteren für die Kopirtinten von Wichtigkeit ist, so kann man sich mit Vortheil der mittelst der betr. Tinte auf Normalpapier hervorgebrachten Streifen bedienen. Den Grad der Kopirfähigkeit würde man wiederum durch Vergleichung mit dem Typus feststellen, indem man — wie früher zum Zweck der Behandlung mit Wasser und Alkohol — den Bogen, der den Streifen des unverdünnten Typus neben demjenigen der fraglichen, ebenfalls unverdünnten Tinte enthält, in Bänder rechtwinkelig zur Längsrichtung der Streifen zerschneidet und ein solches Band, mit feuchtem, vier- bis achtfach zusammengefaltetem Kopirpapier bedeckt, drei Minuten lang unter der Kopirpresse liegen lässt. Die Unterschiede in der Kopirfähigkeit treten in den verschiedenen Lagen des Kopirpapiers, diejenigen im dunkleren oder helleren Zurückbleiben dagegen auf dem Schreibpapiere ungemein scharf und deutlich hervor. Indem man das eine der Bänder eine Stunde nach Herstellung der Streifen, ein anderes 24, ein drittes 48 Stunden nachher kopirt, kann man beobachten, ob die Kopirfähigkeit verschiedener Tinten mit der Zeit gleich schnell abnimmt oder nicht. Die Unterschiede machen sich bei diesen Streifen bedeutend schärfer als bei gewöhnlichen Schriftzügen bemerkbar.

Identitätsnachweis.

Die Untersuchung zweier Tintenproben, welche sich äusserlich gleichen, behufs Feststellung ihrer Identität ist eine Aufgabe, welche z. B. in Rechtsfällen eine Rolle spielen kann und auch uns bereits mehrfach gestellt worden ist. Auch hier leistet, abgesehen von anderen Hilfsmitteln, die Streifen-Methode werthvolle Dienste.

Wir nehmen eine derartige Untersuchung in folgender Weise vor:

1. Vergleichung des specifischen Gewichts;
2. Untersuchung des Veraschungsrückstandes;
3. Vergleichung der Haltbarkeit im Glase;
4. Herstellung der Streifen auf Schreibpapier, und zwar wiederholt nebeneinander, und:
   a) Behandlung von Bändern, die rechtwinkelig zur Längsrichtung der Streifen herausgeschnitten wurden, mit Wasser, 50 %-igem und 85 %-igem Alkohol, sowie anderen Reagentien und
   b) Vergleichung der Kopirfähigkeit der Streifen auf derartigen Bändern durch dreiminutenlanges Pressen unter feuchtem, sechsfach gefaltetem Kopirpapier, sowohl nach einer Stunde, als auch nach ein und zwei Tagen seit Herstellung der Streifen;

5. Herstellung der Streifen auf Fliesspapier und Vergleichung der entsprechenden Färbungen und Zeichnungen.

Hierbei werden die unter 4 und 5 erhaltenen Resultate deshalb besonderen Werth besitzen, weil man die betr. Papiere mitsammt den Streifen und Kopien aufbewahren kann, um sie in streitigen Fällen als Beweismaterial vorzulegen.

Abgeänderte Tinten-Normalien.

Zufolge unserer in dieser Arbeit mitgetheilten Erfahrungen machen wir die folgenden Vorschläge zur Abänderung der „Grundsätze für amtliche Tintenprüfung".

1. Für die Klassificirung der Tinten schlagen wir folgenden Wortlaut vor:

„Klasse I: Eisengallustinte, welche beim Aufbewahren in 25 ccm Probe mindestens 14 tägige vollkommene Haltbarkeit besitzt, pro Liter wenigstens 6 g metallisches Eisen enthält, sowie ebenso schnell und intensiv nachdunkelnde und gegen Licht, Luft, Wasser und Alkohol gleich widerstandsfähige Schriftzüge liefert wie eine ihr gleichgefärbte Tinte (Typus für Eisengallustinten) von der Zusammensetzung: 23,4 g Tannin (rein und trocken) 7 g kryst. Gallussäure, 30 g Eisenvitriol, 10 g Gummi arabicum, 2,5 g H Cl (entspr. Salzsäure) und 1 g Karbolsäure pro Liter.

Klasse II: Tinte, welche intensiv gefärbte Schriftzüge liefert, die nach achttägigem Trocknen durch Wasser und Alkohol nicht abgewaschen werden können, und welche beim Aufbewahren in 25 ccm Probe mindestens 3 Tage lang unverändert bleibt.

Jede Tinte muss leicht fliessen, darf gutes Papier nicht durchschlagen und selbst unmittelbar nach dem Trocknen nicht klebrig sein."

Die Forderung der Haltbarkeit im Glase haben wir auch an die Tinten der Klasse II gestellt, da das für die Eisengallustinten Gesagte in dieser Beziehung der Hauptsache nach auch für sie gelten muss. Da sie jedoch nicht dokumentarischen Werth zu besitzen brauchen und deshalb billiger herzustellen sind, halten wir eine Ermässigung der Ansprüche für richtig. Die Einführung der Forderung, dass die Tinten gutes Papier nicht durchschlagen sollen, bedarf wohl nicht erst der näheren Begründung.

2. Die unter der Rubrik „Prüfung der gelieferten Tinten" befindliche Stelle: „oder ergiebt sich auf andere Weise, dass der Fabrikant bei Tintenklasse I die Gerb- und Gallussäure nicht lediglich aus Galläpfeln gewonnen hat", würde wegzulassen sein.

Organische Präparate.

Von

Dr. **J. Messner,**
Chemiker im Hause E. Merck, Darmstadt.

Acetanilid.

$C_6H_5 . NH . CO . CH_3$. Molek.-Gew. 135, 13.

Acetanilid besteht aus farblosen, glänzenden Tafeln oder Krystallblättchen, die sich in 195 Theilen kaltem und etwa 18 Theilen siedendem Wasser, in 3,5 Theilen Alkohol, leicht in Aether und Chloroform zu neutral reagirenden Flüssigkeiten lösen. Es ist geruchlos und von schwach brennendem Geschmacke. Acetanilid schmilzt bei 114° und siedet bei 295°.

Erhitzt man Acetanilid mit Kalilauge und giebt einige Tropfen Chloroform zu, so tritt sofort der Geruch nach Isonitril auf. Erhält man 0,1 g Acetanilid mit 2 ccm Salzsäure etwa eine halbe Minute lang in gelindem Sieden, fügt dann 2 ccm 5%-ige wässerige Phenollösung und genügend Chlorkalklösung zu, so tritt eine röthlichviolette Trübung ein, die auf Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit einer indigoblauen Lösung Platz macht.[1])

Prüfung auf Verunreinigungen.[2])

Anorganische Stoffe: 1 g Acetanilid darf beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Fremde organische Stoffe: Acetanilid muss sich beim Schütteln mit Schwefelsäure in dieser ohne Färbung auflösen. Die kaltgesättigte

---

[1]) Identitätsreaktionen: Z. f. analyt. Ch. **27**, 666, **28**, 103, 354, 709, 711. Pharm. Centr. H. **30**, 241, 663, **32**, 41. Pharm. Ztg. 1898, 546.

[2]) Ueber Prüfung und Werthbestimmung des Acetanilids: Pharm. Ztg. 1890, 306.

wässerige Lösung des Acetanilids darf sich auf Zusatz von Eisenchloridlösung nicht färben; Anilinsalze geben eine grünschwarze, Antipyrin eine rothe, Salipyrin eine violette, Thallin eine grüne Färbung.

Freies Anilin, Staub, harzige Stoffe, Acettoluide lassen sich auf folgende Art nachweisen: Versetzt man eine siedend heisse Lösung von 1 g Acetanilid in 30 ccm Wasser mit einem Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so muss diese Lösung mindestens 5 Minuten lang rosa gefärbt bleiben und darf sich auch bei erneutem Aufkochen nicht entfärben oder Ausscheidungen aufweisen[1]).

Freie Essigsäure: Die kaltgesättigte wässerige Lösung des Acetanilids darf blaues Lakmuspapier nicht röthen.

Aceton.

$CH_3 . CO . CH_3$. Molek.-Gew. 58,06.

Aceton ist eine farblose, leicht bewegliche, neutrale Flüssigkeit, die leicht entzündbar ist und mit leuchtender, nicht russender Flamme verbrennt. Es hat einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch und einen kampferartigen Geschmack. Aceton siedet bei 56—57° und hat das spec. Gewicht 0,7973. Es löst sich in jedem Verhältniss in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Oelen. Versetzt man 10 ccm Aceton mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit, wobei keine Erwärmung eintreten darf (Aldchyd), dann mit 10 ccm $^1/_{10}$-N.-Jodlösung und verdünnt die Mischung mit 60 ccm Wasser, so entsteht eine Trübung von Jodoform.[2])

Prüfung auf Verunreinigungen.

Nicht flüchtige Stoffe: 25 ccm Aceton dürfen beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen.

Freie Säuren: Blaues Lakmuspapier darf durch Aceton nicht geröthet werden.

Empyreumatische Stoffe: Die Mischung von gleichen Theilen Aceton und Wasser muss vollkommen klar sein.

Aldehyd: Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung 15 Minuten lang im Wasserbade erwärmt, darf sich Aceton nicht bräunlich färben oder metallisches Silber ausscheiden.

Einwirkung von Kaliumpermanganat. 10 ccm Aceton mit einem Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) versetzt, darf bei

[1]) An die Handelswaare kann man diese strenge Anforderung nicht immer stellen. Das zu dieser Probe verwendete Reagensglas ist vorher auf das peinlichste zu reinigen.

[2]) Identitäts- und Farbenreaktionen: Pharm. Centr. H. **36**, 616, **37**, 439. Z. f. analyt. Ch. **32**, 347, **37**, 47.

einer 15° nicht übersteigenden Temperatur innerhalb 15 Minuten die Rosafärbung nicht vollständig verlieren. Durch diese Probe lässt sich auch Aldehyd mit nachweisen.[1]) Ein Aceton, das 0,5 Volumprocent Aldehyd enthält, entfärbt sich bei dieser Behandlung in 5 Minuten, ein 0,25 volumprocentiges in 10 Minuten. Freie Mineralsäuren dürfen bei dieser Reaktion nicht zugegen sein, da solche auch bei aldehydfreiem Aceton sofortige Entfärbung des Kaliumpermanganats bewirken.

Wasser: 30 ccm Aceton schüttelt man mit geglühtem Kaliumkarbonat in einer verschlossenen Flasche, wobei das Kaliumkarbonat nicht feucht werden darf. Beim Mischen von 50 ccm Aceton mit 50 ccm Petroläther (Siedep. 40—60°) dürfen sich keine zwei Schichten bilden.

Quantitative Bestimmung.

G. Krämer hat eine quantitative Bestimmung des Acetons im Methylalkohol ausgearbeitet, die sich auch zur Bestimmung des Gehaltes im käuflichen Aceton verwenden lässt. Zu diesem Zwecke verdünnt man das Aceton mit 9 Theilen Wasser, setzt Natronlauge und Jodlösung in genügender Menge zu und schüttelt mit einer genau gemessenen Menge Aether aus, in welchen das gebildete Jodoform übergeht. Verdampft man alsdann einen bestimmten Theil der ätherischen Lösung auf einem gewogenen Uhrglase, trocknet über Schwefelsäure und wiegt, so lässt sich aus der erhaltenen Jodoformmenge der Gehalt des Acetons berechnen. Betreffs näherer Angaben über Ausführung und Berechnung sei auf die Originalabhandlung verwiesen.[2])

Dieser Methode ist die titrimetrische Bestimmung von J. Messinger vorzuziehen.[3])

Verwiesen sei ferner noch auf das von H. Stracke[4]) angegebene Verfahren zur Bestimmung des Acetons. Der Verfasser verwandelt das Keton in Natriumacetatlösung durch überschüssiges Phenylhydrazin in Hydrazon, das durch Fehling'sche Lösung nicht verändert wird, während das überschüssige Phenylhydrazin durch heisse Fehling'sche Lösung zersetzt wird und seinen Stickstoff vollständig abgiebt, der dann volumetrisch gemessen werden kann. Aus dem gefundenen Stickstoff lässt sich das nicht verbrauchte und aus der Differenz das verbrauchte Phenylhydrazin und daraus das Aceton berechnen.

Eine einfachere Bestimmungsmethode des Acetons auf titrimetrischem Wege ist von Robineau und Rollin beschrieben worden.[5]) Sie be-

[1]) Zum Aldehydnachweiss: Z. f. analyt. Ch. **22**, 259, **30**, 208, **34**, 226.
[2]) Berl. Ber. **18**, 1000.
[3]) Berl. Ber. **21**, 3366. Siehe auch unter: Methylalkohol.
[4]) Monatshefte f. Chem. **12**, 524 oder Z. f. analyt. Ch. **31**, 573.
[5]) Moniteur scientifique **7**, 272 und Z. f. analyt. Ch **33**, 87.

ruht auf der Ueberführung des Acetons in Jodoform und hat den Vorzug, dass die Resultate durch Anwesenheit von Aethylalkohol oder Methylalkohol nicht beeinträchtigt werden.

Aethyläther.

$C_2H_5 . OC_2H_5$. Molek.-Gew. 74,1.

Das spec. Gew. des Aethers schwankt je nach der Reinheit zwischen 0,718 bis 0,725. Während der gewöhnliche Handelsäther, der noch geringe Mengen Wasser oder Alkohol enthält, das spec. Gewicht 0,725 hat, soll der reinste, von genannten Stoffen fast vollkommen befreite Aether ein spec. Gewicht 0,718—0,720 zeigen, was schon eine gewisse Garantie für seine Reinheit bietet. Für genaue quantitative Fettbestimmungen, zur Analyse von Alkaloiden und für Narkosezwecke soll nur ein solcher Aether Verwendung finden, der nicht über 0,720 bis 0,722 spec. Gewicht hat.

Der Aether ist eine farblose, leicht bewegliche und leicht entzündliche Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruche, die bei 34—36° siedet.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Rückstand: Lässt man 20 ccm Aether in einer Glasschale freiwillig verdunsten, so darf der an der Glaswand verbleibende Beschlag keinen Geruch haben, darf blaues Lakmuspapier weder röthen noch bleichen und muss beim Erwärmen auf dem Wasserbade ohne Rückstand flüchtig sein.

Säure: Schüttelt man 20 ccm Aether mit 5 ccm Wasser, so darf letzteres keine saure Reaktion zeigen. Abgesehen von zufälligen Verunreinigungen mit anderen Säuren wird eine saure Reaktion meist von Schwefelsäure, Salpetersäure oder Essigsäure herkommen, die von der Darstellung herstammen, wie Schwefelsäure oder durch Einwirkung feuchter Luft auf den Aether entstanden sind wie Salpeter- und Essigsäure. Reinster Aether färbt nach Günther[1]) befeuchtetes, rothes Lackmuspapier blau.

Wasserstoffsuperoxyd, Ozon, Aethylperoxyd: Schüttelt man 10 ccm Aether mit 1 ccm Jodkaliumlösung in einem vollen, geschlossenen Glasstöpselglase, so darf die Jodkaliumlösung und der Aether innerhalb 1 Stunde keinerlei Färbung annehmen. Diese Operation ist unter Ausschluss des direkten Tageslichtes auszuführen und bei Narkosäther nach Vorschrift des Deutschen Arzneibuches auf 6 Stunden auszudehnen.

---

[1]) Pharm. Centr. H. 36, 41.

Ueberschichtet man in einem Uhrglase oder Glasschälchen einen ccm einer frisch bereiteten Ferrosulfatlösung (1 : 10) mit 10 ccm Aether und lässt einige Tropfen Natronlauge zufliessen, so darf sich das entstandene Eisenhydroxydul innerhalb einer Minute nicht braun färben.

Aldehyd: Man zerstösst etwa 5 g Aetzkali in erbsengrosse Stücke und übergiesst diese sofort mit 10 ccm Aether. Unter öfterem Umschütteln stellt man die Mischung einen Tag lang an einen dunklen Ort, während welcher Zeit sich keine braune Ausscheidung oder Färbung bemerkbar machen darf.

Fuselöl und fremde Riechstoffe: Filtrirpapier, mit Aether durchfeuchtet, darf nach dem Verdunsten des Letzteren keinen Geruch mehr abgeben.

Vinylalkohol weist man nach Poleck und Thümmel[1]) nach, indem man Aether mit einer Mischung von 4,5 Volum gesättigter Kaliumkarbonatlösung und 1 Volum gesättigter Quecksilberchloridlösung schüttelt. Bei Anwesenheit von geringen Mengen Vinylalkohol tritt in der wässerigen Lösung eine weissliche Trübung von Vinylquecksilberoxychlorid ein.

Schwefelverbindungen: Beim Schütteln von 10 ccm Aether mit einem Tropfen Quecksilber darf sich letzteres nicht verändern und darf keine schwarze Abscheidung entstehen. Eventuell kann eine Schwarzfärbung auch durch Wasserstoffsuperoxyd hervorgerufen werden.[2])

Alkohol: Wenn der Aether das richtige spec. Gewicht hat, so ist eine Prüfung auf Alkohol nicht nöthig. Nach Lieben schüttelt man den Aether mit Wasser aus, versetzt die wässerige Lösung mit Natronlauge und Jodlösung und erwärmt. Bei Anwesenheit von Alkohol tritt Jodoformbildung auf.[3])

Wasser: Beim Schütteln des Aethers mit entwässertem Kupfersulfat darf sich letzteres nicht grün oder blau färben. Noch schärfer ist eine Probe mit metallischem Natrium. Giebt man ein Stückchen Natrium mit frischer Schnittfläche in Aether, so überzieht sich das Metall mit einem gelblichweissen Ueberzug von Natriumhydroxyd. Bei einem als „wasserfrei" bezeichneten Aether darf bei dieser Probe das Metall innerhalb 6 Stunden seinen Glanz nicht verlieren; auch darf nur eine sehr geringe Gasentwickelung stattfinden. Weniger scharf ist folgende Probe: Mit gleichen Theilen Schwefelkohlenstoff gemischt, darf sich der Aether nicht trüben.

---

[1]) Berl. Ber. 1889, 2863.

[2]) Pharm. Ztg. 1889, 222.

[3]) Tabelle des spec. Gewichts von Alkohol-Aethermischungen: Z. f. analyt. Ch. **26**, 97.

Aethylbromid.

C_2H_5Br. Molek.-Gew. 109,01.

Aethylbromid ist eine klare, farblose, stark lichtbrechende, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche das spec. Gewicht 1,453—1,457 und den Siedepunkt 38—40° hat. Ganz reines Aethylbromid[1]) hat das spec. Gewicht 1,4735 und den Siedep. 38—39°.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische und nicht flüchtige organische Stoffe: Verdunstet man 20 ccm Aethylbromid auf dem Dampfbade, so darf kein Rückstand hinterbleiben.

Bromwasserstoff: Aethylbromid reagire neutral. Schüttelt man 10 ccm Aethylbromid mit 10 ccm Wasser einige Sekunden lang, hebt 5 ccm der wässerigen Schicht ab und versetzt mit 2 Tropfen $^1/_{10}$-N.-Silbernitratlösung, so darf sich die Mischung innerhalb 5 Minuten nicht trüben.

Anmerkung: Das Aethylbromid darf nicht direkt mit Silbernitratlösung geschüttelt werden, da sich sonst immer Bromsilber bildet.

Ammylverbindungen, Aethylenbromid, organische Schwefelverbindungen: In einem mit Glasstöpsel versehenen, vorher mit Schwefelsäure ausgespülten, Glascylinder schüttelt man während einer Stunde 10 ccm Aethylbromid mit 10 ccm Schwefelsäure öfter gut durch. Während dieser Zeit darf keine Gelbfärbung der Schwefelsäure zu bemerken sein.

Aethyläther[2]): Ein eventueller Gehalt von Aether ergiebt sich aus einem zu niedrigen spec. Gewicht.

Aethylbutyrat.

$C_3H_7 . CO . OC_2H_5$. Molek.-Gewicht 116, 12.

Der Buttersäureäthyläther ist eine farblose, in Wasser wenig, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Petroläther lösliche Flüssigkeit, welche in verdünntem Zustande einen angenehmen, ananasähnlichen Geruch und Geschmack besitzt. Sein spec. Gewicht ist 0,887, sein Siedepunkt 121°.

---

[1]) Da sich ein solches Präparat leicht gelb färbt, so wird das Handelsprodukt mit etwa 1% Alkohol geliefert, der die Zersetzung verhindert oder verzögert. Auch das Deutsche Arzneibuch gestattet einen Gehalt von 1% Alkohol.

[2]) Soll in Handelssorten bis zu 15% vorgekommen sein: Pharm. Centr. H. **35**, 674.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische und nicht flüchtige organische Stoffe: 20 ccm Buttersäureäther müssen bei gelindem Erhitzen ohne Rückstand flüchtig sein.

Salzsäure und Schwefelsäure: Schüttelt man 20 ccm Buttersäureäther mit 10 ccm Wasser, so darf das abgeschiedene Wasser weder durch Silbernitratlösung noch durch Baryumchloridlösung verändert werden[1]).

Alkohol: Schüttelt man 20 ccm Buttersäureäther mit 20 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung, so darf sich nach der vollständigen Trennung der beiden Flüssigkeiten das Volumen der Chlorcalciumlösung nicht verändert haben.

Anmerkung: Buttersäureester kommt in alkoholischer Lösung als Ananasäther in den Handel. Der Gehalt an Ester lässt sich in solchen Sorten durch Ausschütteln mit dem mehrfachen Volumen gesättigter Chlorcalciumlösung annähernd genau bestimmen.

Wasser: In dem 10-fachen Volumen Benzol muss sich Buttersäureäther ohne Trübung auflösen.

Aldehyd.

$CH_3 . C OH$. Molek.-Gew. 44,04.

Der Acetaldehyd ist eine farblose, leicht bewegliche und entzündbare Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,79 und dem Siedepunkt 21—22°. Der reinste Aldehyd des Handels (Aldehyd absolutus) hat cirka 75% Acetaldehyd, während der Aldehyd concentratissimus etwa 40%, der Aldehyd concentratus etwa 30% hat.

Aldehyd wird durch Natronlauge gelbbraun getrübt; ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen mit Aldehyd reducirt[2]).

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 50 ccm Aldehyd hinterlassen beim Verdampfen auf dem Wasserbade keinen Rückstand.

Metalle: Aldehyd wird weder durch Schwefelwasserstoffwasser noch auf weiteren Zusatz von Ammoniakflüssigkeit verändert[3]).

---

[1]) Das abgeschiedene Wasser reagirt immer sauer infolge frei gewordener Buttersäure.

[2]) Farbenreaktionen des Aldehyds; Zeitschr. f. analyt. Chem. **32**, 347; **37**, 47.

[3]) Auf Zusatz von Ammoniak tritt starke Erwärmung ein, die sich bis zum Sieden steigert.

Salzsäure, Chloride: Aldehyd wird durch Silbernitratlösung nicht sofort verändert.

Essigsäure: Löst man 20 ccm Aldehyd in 100 ccm Wasser und 3 ccm Normal-Natronlauge, so muss die Lösung auf Zusatz von Phenolphtaleïn roth gefärbt werden.

Anmerkung: Ein guter Aldehyd enthält in 100 ccm nicht mehr als 0,6 g Essigsäure.

Quantitative Bestimmung.

Nach Bourcart[1]) verfährt man folgendermaassen:

Man stellt sich folgende Lösungen her:

Kaliumdichromat 10 g im Liter,
Schwefelsäure 10 volumprocentig,
Jodkalium 1 : 10,
Stärkelösung,
Natriumthiosulfatlösung,

die auf obige Dichromatlösung genau eingestellt ist, so dass 1 ccm Thiosulfatlösung 1 ccm Dichromatlösung entspricht.

10 ccm des zu untersuchenden Aldehyds löst man mit Wasser zum Liter.

10 ccm der Aldehydlösung giebt man in eine gut verschliessbare Druckflasche von 100—125 ccm Inhalt, fügt 50 ccm Dichromatlösung und 20 ccm Schwefelsäure zu, erhitzt, nachdem man die Flasche verschlossen hat, 3 Stunden lang im siedenden Wasserbade. Nach dem Erkalten spült man den Inhalt der Flasche in ein Becherglas, giebt soviel Jodkalilösung zu, dass eine klare braune Lösung entsteht und titrirt mit Thiosulfatlösung zurück. Bei der Oxydation des Aldehyds durch Chromsäure wird Essigsäure gebildet und zwar verbraucht ein Molekül Aldehyd $^1/_3$ Molekül Dichromat oder 1 Molekül Dichromat oxydirt 3 Moleküle Aldehyd. Es entspricht demnach 1 ccm der verbrauchten Dichromatlösung 0,00448625 g Aldehyd. Um den Procentgehalt des untersuchten Aldehyds zu erhalten, multiplicirt man die gefundene, verbrauchte Anzahl von ccm Dichromatlösung mit 4,48625, vorausgesetzt, dass man mit den angegebenen Mengenverhältnissen gearbeitet hat.

Obige Methode ist unbrauchbar, wenn der Aldehyd, was bei geringeren Sorten immer der Fall ist, Alkohol enthält. Man bedient sich dann besser folgender Methode:

In eine 125 ccm fassende Druckflasche bringt man 30 ccm Wasser, 20 ccm Ammoniakflüssigkeit (spec. Gew. 0,91), 25 ccm Normal-Silberlösung und 25 ccm einer frisch bereiteten Lösung von 2 ccm Aldehyd

[1]) Bull. Soc. Ind. de Mulh. 1889, 558.

in 100 ccm Wasser. Nachdem man die Flasche gut verschlossen, erhitzt man das Ganze etwa 8 Stunden lang im siedenden Wasserbade, lässt dann erkalten und bringt das Reaktionsgemisch in einen 250 ccm fassenden Maasskolben. Mit Wasser schwenkt man den Inhalt der Druckfiasche nach und füllt bis zur Marke auf. Nachdem man gut durchgeschüttelt, lässt man absetzen und titrirt von der klaren Lösung 50 ccm nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und nach Zugabe von etwas Eisenalaunlösung mit $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammonlösung. Auf diese Art erfährt man, wie viel Silberlösung von der angewandten Menge Aldehyd zur Umsetzung verbraucht wurde. 1 ccm Normal-Silberlösung entspricht 0,02202 g Aldehyd.

Ameisensäure.

HCO . OH. Molek.-Gew. 46,02.

Die Ameisensäure ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 100° siedet, unter 0° erstarrt und bei 8,5° schmilzt. Sie hat das spec. Gew. 1,2256. Ameisensäure mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser und Alkohol. Durch Schwefelsäure wird Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser zerlegt. Erwärmt man eine wässerige Lösung der Ameisensäure (1 : 10) mit Silbernitrat, so wird metallisches Silber ausgeschieden; erwärmt man eine solche mit Quecksilberchlorid, so wird Quecksilberchlorür ausgeschieden; erwärmt man sie mit gelbem Quecksilberoxyd, so wird unter Entwicklung von Kohlensäure metallisches Quecksilber abgeschieden.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 5 g Ameisensäure müssen beim Erhitzen ohne wägbaren Rückstand verbrennen.

Blei, Kupfer, Eisen: Eine Lösung von Ameisensäure (1 : 20) soll nach dem Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

Salzsäure, Oxalsäure: Eine wässerige Lösung von Ameisensäure (1 : 20) soll weder durch Silbernitratlösung bei gewöhnlicher Temperatur noch nach dem Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit durch Chlorcalciumlösung verändert werden.

Essigsäure: Erwärmt man 1 ccm Ameisensäure mit 20 ccm Wasser und 6 g gelbem Quecksilberoxyd unter öfterem Umschütteln so lange im Wasserbade bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, und filtrirt, so soll das Filtrat nicht sauer reagiren.

Akroleïn, Allylalkohol, brenzliche Stoffe: Ameisensäure darf nach dem Uebersättigen mit Natronlauge keinen stechenden oder brenzlichen Geruch abgeben.

Da im Handel Ameisensäure in verschiedener Verdünnung mit Wasser vorkommt, so stellt man durch Titration mit Kalilauge zuerst den Gehalt an Ameisensäure fest und stellt dann obige Prüfungen im passenden Verhältniss, d. h. in der entsprechenden Verdünnung an.

Das deutsche Arzneibuch schreibt eine Säure von 24—25% mit dem spec. Gew. 1,060—1,063 vor.

Quantitative Bestimmung.

Die Ameisensäure bestimmt man in wässeriger Lösung mit Normal-Natronlauge unter Verwendung von Phenolphtaleïn. 1 ccm Normal-Natronlauge entspricht 0,04602 g Ameisensäure.

Amylacetat.

$C_5 H_{11} . CO . O CH_3$. Molek.-Gew. 130,14.

Amylacetat (Isoamylacetat) ist eine farblose, leicht bewegliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Vollkommen reines Amylacetat hat das spec. Gew. 0,8692 und den Siedepunkt 138°. Die im Handel vorkommenden reinen Sorten haben das spec. Gew. 0,875—0,876 und sieden bei etwa 136—143°.

Amylacetat löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig, fast unlöslich ist es in Wasser.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische und nicht flüchtige organische Verbindungen: 20 ccm Amylacetat müssen bei gelindem Erhitzen ohne Rückstand flüchtig sein.

Salzsäure, Schwefelsäure: Schüttelt man 30 ccm Amylacetat mit 15 ccm Wasser, so darf das abgeschiedene Wasser durch Silbernitratlösung höchstens opalisirend getrübt werden, durch Baryumchloridlösung aber auch nach längerem Stehen nicht verändert werden[1]).

Alkohol: Schüttelt man 25 ccm Amylacetat mit 25 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung, so darf letztere höchstens um 1 ccm zugenommen haben, wenn sich die Flüssigkeiten vollkommen getrennt haben.

Anmerkung: Amylacetat kommt in 10% alkoholischer Lösung als Birnäther oder Pear Oil in den Handel. Ein solches Produkt wird bei der Behandlung mit Chlorcalciumlösung ca. 90% seines Volumens an letztere abgeben, wobei man zur Ausschüttelung allerdings besser das mehrfache Volumen Chlorcalciumlösung verwendet. Auf diese Art

[1]) Infolge geringer Mengen freier Essigsäure reagirt das abgeschiedene Wasser immer sauer.

lässt sich für gewöhnlich genügend genau in solchen Handelssorten der Gehalt an Amylacetat nachweisen. Das spec. Gew. ist als Nachweis für den Alkoholgehalt nicht maassgebend, da ein 75—76 volumprocentiger Alkohol dasselbe spec. Gew. hat wie Amylacetat.

Wasser: Mit der zehnfachen Menge Benzol oder Chloroform muss Amylacetat eine vollkommen klare Lösung geben.

Anmerkung: In den besseren Handelssorten wird man fast immer geringe Mengen Wasser finden, die sich durch trübe Löslichkeit darthun.

Amylnitrit.

$(CH_3)_2 CH . CH_2 . CH_2 . O . NO$. Molek.-Gew. 117,11.

Amylnitrit ist eine klare, gelbliche Flüssigkeit von fruchtartigem Geruche, die in Wasser fast unlöslich ist, sich aber mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischt. Der Siedepunkt ist in der Litteratur verschieden angegeben; so giebt Hilger 94—95° an, Bernthsen 96°, Chapman[1]) 97—98°, Guthrie[2]) 99° und das deutsche Arzneibuch 97—99°. Das spec. Gewicht wird von Dunstan, Williams[3]) zu 0,880, von Hilger zu 0,902 und vom deutschen Arzneibuch zu 0,870—0,880 angegeben. Die im Handel befindlichen Präparate haben meistens einen etwas niedrigeren Siedepunkt als oben angegeben. Jedenfalls wird man ein Amylnitrit, das schon bei 90° zu sieden beginnt, nicht beanstanden können, wenn es den sonstigen Anforderungen entspricht, wohl aber ein solches, das über 99° siedet, da ein höherer Siedepunkt auf einen zu hohen Gehalt an Amylalkohol hinweist. Ueberhaupt ist zu berücksichtigen, dass Amylnitrit sich fortwährend in geringer Zersetzung befindet und dass sich sowohl der Siedepunkt und das spec. Gewicht als auch der Gehalt an Säure und an Amylalkohol ändern können.

Amylnitrit verbrennt mit gelber, leuchtender und russender Flamme; auf Zusatz von Salzsäure und einigen Krystallen Ferrosulfat entsteht eine Braunfärbung.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Freie salpetrige Säure: 1 ccm Wasser mit 0,1 ccm Ammoniakflüssigkeit (0,96) und 2 Tropfen Lackmustinktur dürfen sich mit 5 ccm Amylnitrit geschüttelt nicht roth färben, was einem Maximalgehalt von etwa 0,35% salpetriger Säure entspricht.

Valeraldehyd: Eine Mischung von 1 ccm Amylnitrit, 1,5 ccm Silber-

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1867, 734.

[2]) Liebig's Annalen **111**, 82.

[3]) Jahresb. über Fortschr. d. Chem. 1888, 1418.

nitratlösung, 1,5 ccm absolutem Alkohol und einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit darf sich beim gelinden Erwärmen nicht braun oder schwarz färben.

Wasser: Auf 0° abgekühlt darf sich Amylnitrit nicht trüben.

Quantitative Bestimmung.

Das Amylnitrit lässt sich titrimetrisch auf verschiedene Art bestimmen, so nach der für Aethylnitrit angegebenen Methode von E. Schmidt, Pharm. Chemie II, 567 und nach Curtmann, Südd. Apoth. Zeitg. 1898, 716. Eine Beschreibung und Beurtheilung verschiedener Methoden findet sich auch in der Südd. Apoth. Zeitg. 1897, 66 und 305. Die beste und einfachste Methode ist die gasvolummetrische:

26 g Amylnitrit verdünnt man in einem Maasskolben mit 91%-igem Alkohol zu 500 ccm, giebt davon 5 ccm in ein Nitrometer[1]) und fügt 10 ccm Jodkalilösung (1 + 5) und alsdann 10 ccm Normal-Schwefelsäure zu. Das entwickelte Stickoxydgas wird unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand gemessen. Für gewöhnlich genügt es, wenn man bei etwa 20° abliest und jeden ccm für 2% Amylnitrit in Rechnung bringt. Ein gutes Amylnitrit wird bei obiger Operation also mindestens 40 ccm Stickoxydgas liefern, entsprechend 80% Amylnitrit, während ein 100%-iges 50 ccm liefern müsste. Der chemische Vorgang verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$C_5H_{11}NO_2 + KJ + H_2SO_4 = J + KHSO_4 + C_5H_{11}OH + NO.$$

Bei normalem Barometerstand wiegt 1 ccm Stickoxyd bei 0° = 0,0013423 g. Will man genaue Messungen vornehmen, so reducirt man das gefundene Volum auf 0° und 760 mm Barometerstand nach folgender Formel: $v_0 = \frac{v_1 \cdot b}{760 \cdot (1 + 0{,}0366\,t)}$, wobei v_0 das gesuchte Volum bei 0°, v_1 das abgelesene Volum, b der abgelesene Barometerstand und t die Versuchstemperatur ist.

Atropin.

$C_{17}H_{23}NO_3$. Molek.-Gew. 289,27.

Atropin besteht aus farblosen, nadelförmigen Krystallen, die bei 113° schmelzen[2]). Atropin löst sich in etwa 300 Theilen Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Man prüft es wie das im Nach-

---

[1]) Man verwendet am besten das Lunge'sche Nitrometer. (I. Band S. 122 ff.)

[2]) Nach unserer Beobachtung ist der Schmelzpunkt des reinen, inaktiven Atropins 113°, während er in der Litteratur und im deutschen Arzneibuche zu 115,5° angegeben ist.

folgenden beschriebene Atropinsulfat, indem man es in Wasser und der nöthigen Menge Schwefelsäure löst. In alkoholischer Lösung muss Atropin optisch inaktiv sein.

Atropinsulfat.

$(C_{17}H_{23}NO_3)_2H_2SO_4$. Molek.-Gew. 676,56.

Atropinsulfat kommt in weissen, krystallinischen Massen (kleine nadelförmige Krystalle) in den Handel. Es soll bei etwa 180° schmelzen, da es aber immer etwas Hyoscyaminsulfat enthält, das bei 206° schmilzt, so wird dadurch der Schmelzpunkt etwas erhöht. Uebrigens kommt es bei diesem Präparate sehr auf die Umstände an, unter denen man den Schmelzpunkt bestimmt. Nimmt man letzteren im Roth'schen Apparate vor unter sehr langsamer Temperatursteigerung, so erhält man bei bester, über Schwefelsäure getrockneter Handelswaare einen Schmelzpunkt von 183°, erhitzt man rasch, so fällt der Schmelzpunkt höher aus und kann bei demselben Präparate bis zu 190° gefunden werden. Dabei muss eben berücksichtigt werden, dass der Schmelzpunkt des Atropinsulfates ein Zersetzungspunkt ist. Am sichersten geht man in zweifelhaften Fällen, wenn man das Goldchloriddoppelsalz darstellt und davon den Schmelzpunkt bestimmt, der bei einem guten Präparate nicht über 138° liegen darf.

Atropinsulfat löst sich leicht in Wasser und Alkohol zu farblosen, neutralen Flüssigkeiten, schwer in Aether, Benzol und Chloroform.

Trocknet man 0,01 g Atropinsulfat mit etwas rauchender Salpetersäure auf dem Dampfbade ein, so hinterbleibt ein kaum gelblich gefärbter Rückstand, der durch alkoholische Kalilauge nach dem Erkalten violett gefärbt wird.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 0,1 g Atropinsulfat darf beim Verbrennen keinen Rückstand hinterlassen.

Organische Verunreinigungen: 0,1 g Atropinsulfat muss sich in 5 ccm Schwefelsäure ohne Färbung auflösen.

Fremde Alkaloïde: Diese Lösung in Schwefelsäure darf durch Salpetersäure nicht gefärbt werden. Die wässerige Lösung des Atropinsulfats (0,1 : 6) darf durch Ammoniakflüssigkeit nicht getrübt werden.

Hyoscyamin: Die freie Base muss in alkoholischer Lösung optisch inaktiv sein. Je mehr Hyoscyamin sie enthält, desto mehr dreht sie nach links[1]).

[1]) Drehungsvermögen des Hyoscyamins ist: $\alpha_D = -20{,}97°$.

Benzaldehyd.

$C_6H_5 . C OH$. Molek.-Gew. 106,06.

Benzaldehyd ist eine farblose, stark lichtbrechende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Es siedet bei 179—180° und hat das specifische Gewicht 1,05. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Petroläther, wenig in Wasser (etwa in 300 Theilen).

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: Beim Erhitzen verbrennt Benzaldehyd mit stark russender Flamme, und hinterlässt beim Glühen keinen Rückstand.

Chlor: 2 ccm Benzaldehyd giebt man in einen kleinen Porzellantiegel, stellt denselben auf einen Porzellanteller von geeigneter Grösse, zündet mit der Bunsenflamme das Benzaldehyd an und stellt ein innen mit Wasser bespritztes 2 Liter fassendes Becherglas darüber, das man zuweilen etwas vom Teller abhebt, um die Luftzufuhr zu reguliren. Es ist zweckmässig, einigemale die Flamme zu ersticken und das Becherglas mit etwas Wasser zu bespritzen, bevor man von neuem entzündet. Ist auf diese Art alles Benzaldehyd verbrannt, so spült man das Becherglas und den Teller mit wenig Wasser aus, bringt letzteres auf ein kleines Filter und spült mit Wasser nach bis das Filtrat 20 ccm beträgt. Das Filtrat versetzt man nach Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure mit Silbernitratlösung, wobei nur eine sehr geringe Opalescenz eintreten darf.

Anmerkung: Absolut chlorfrei ist das künstliche Benzaldehyd niemals. Ausser der angegebenen einfach ausführbaren Methode kann man auch auf folgende Art Chlor im Benzaldehyd nachweisen:

Organische Chloride (z. B. Benzylchlorid): 10 g Benzaldehyd destillirt man, fängt die zuerst übergehenden 10—12 Tropfen in 5%-iger alkoholischer Kalilauge auf, erhitzt diese Lösung einige Zeit am Rückflusskühler und verdunstet dann den Alkohol. Den Rückstand nimmt man in etwas Wasser auf, schüttelt zur Entfernung öliger Produkte mit Aether aus und versetzt nach Abgiessen des Aethers die wässerige Lösung mit Salpetersäure und filtrirt von der ausgeschiedenen Benzoësäure ab. Das Filtrat prüft man wie oben mit Silbernitratlösung auf Chlor.

Chlorbenzaldehyde: 2 ccm Benzaldehyd schüttelt man mit 40 ccm Wasser, giebt 6 g (chlorfreies) Natriumkarbonat zu, erwärmt gelinde und lässt 5%-ige (chlorfreie) Kaliumpermanganatlösung zufliessen, bis der Geruch nach Bittermandelöl fast vollkommen verschwunden ist. Verschwindet dabei nicht auch die Rothfärbung des zugesetzten Kalium-

falls darf keine Verkohlung stattfinden, die auf Zucker, Hippursäure, Weinsäure und Citronensäure hinweisen würde.

Salicylsäure: Die wässerige Lösung der Benzoësäure mit Eisenchloridlösung versetzt und vom entstandenen Niederschlag abfiltrirt darf keine Violettfärbung zeigen.

Sumatrabenzoësäure, Zimmtsäure: 1 g Benzoësäure mit 1 g Kaliumpermanganat und 10 ccm Wasser 10—15 Minuten im verschlossenen Reagensglase im siedenden Wasserbade erwärmt, darf nach dem Abkühlen keinen Geruch nach Bittermandelöl zeigen.

Künstliche Säure: 1 g Benzoësäure soll mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit eine gelbe bis bräunliche Flüssigkeit geben, die auf Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure wieder ausgeschieden wird. Setzt man zu dieser Mischung 5 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so soll nach 4 Stunden die rothe Farbe des Letzteren fast vollkommen verschwunden sein.

0,4 g Benzoësäure werden mit 0,6 g chlorfreiem Calciumkarbonat und wenig Wasser gemischt, auf dem Dampfbade eingetrocknet und hierauf geglüht. Wird der Glührückstand mit Salpetersäure und Wasser zu 20 ccm gelöst und mit Silbernitratlösung versetzt, so darf die Flüssigkeit nur schwach opalisirend getrübt werden. Diese Probe, die einen Gehalt von Chlorbenzoësäure nachweisen soll und damit den Nachweis liefern soll, ob künstliche aus Benzalchlorid, Benzylchlorid, Benzotrichlorid etc. dargestellte Benzoësäure zugesetzt wurde oder nicht, hat keinen absoluten Werth. Es sind reine künstliche Benzoësäuren im Handel, die ebensowenig Chlor enthalten als die aus Harz sublimirte und ein Zusatz solch einer Säure lässt sich in der Harzbenzoësäure durch obige Reaktion auf Chlor nicht nachweisen. Nur grobe Verfälschungen mit minderwerthiger chlorhaltiger Benzoësäure lassen sich auf diese Art bestimmen. Man hat diese Reaktion bis jetzt beibehalten, weil man lange Zeit die künstliche Benzoësäure nicht frei oder doch annähernd frei von Chlorbenzoësäure darstellen konnte[1]). H. Hayer[2]) benutzt zum Nachweis, ob Benzoësäure nur aus Harz sublimirt oder über Harz sublimirt wurde, das sogenannte cyanitirte Eisenchlorid, eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Eisenchlorid und Ferricyankalium, ein Reagens von zweifelhaftem Werthe. Es wird nach wie vor dem Lieferanten gegenüber Vertrauenssache sein, ob er die Säure nur aus Harz sublimirt hat, oder ob er künstliche Säure zugesetzt, d. h. ob er künstliche Säure über Harz mitsublimirt hat.

Die chemisch reine Benzoësäure unterscheidet sich von der Harz-

[1]) Zum Chlornachweis in Benzoësäure: Pharm. Centr. H. 1899, 183.
[2]) Pharm. Centr. H. **26**, 392.

benzoësäure durch ihre rein weisse Farbe, farblose Lösung in Alkohol und Ammoniakflüssigkeit und den Mangel an brenzlichen Stoffen. Sie schmilzt in siedendem Wasser nicht, schmilzt bei 121,4° und siedet bei 249°.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische und fremde organische Stoffe: 1 g Benzoësäure darf beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Im Reagensglase erhitzt, muss sie vollständig sublimiren ohne zu verkohlen. 1 g Benzoësäure muss sich in 20 ccm Schwefelsäure fast ohne Färbung oder doch nur mit gelblicher Farbe auflösen.

Chlorbenzoësäure: 0,4 g Benzoësäure wie bei Harzbenzoësäure mit Calciumkarbonat geglüht und gelöst, dürfen mit Silbernitratlösung kaum eine Opalescenz zeigen oder doch nur eine sehr schwache.

Quantitative Bestimmung.

Durch Titration mit Kalilauge lässt sich die Reinheit der Benzoësäure kontrolliren. Man löst zu diesem Zwecke 1 g Benzoësäure in 10 ccm Normal-Kalilauge, verdünnt mit 40 ccm Wasser und titrirt unter Verwendung von Phenolphtaleïn mit Normal-Salzsäure. 1 ccm der verbrauchten Normal-Kalilauge entspricht 0,12206 g Benzoësäure.

Brenzkatechin.

$C_6H_4 . \overset{1}{OH} . \overset{2}{OH}$. Molek. Gew.- 110,06.

Brenzkatechin besteht aus farblosen, glänzenden, schwach riechenden rhombischen Blättchen oder säulenförmigen Krystallen, die sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Wasser lösen. Die wässerige Lösung reagirt sauer. Es schmilzt bei 104° und siedet bei 240 bis 245°.

Die wässerige Lösung des Brenzkatechin wird durch Eisenchlorid grün gefärbt; diese Lösung färbt sich mit wenig Natronlauge violett, im Ueberschuss der Letzteren intensiv roth. Silbernitrat wird von Brenzkatechin schon in der Kälte reducirt, Fehling'sche Lösung erst beim Erhitzen. Die wässerige Lösung wird sowohl von Bleiacetat als auch Bleiessig gefällt[1]).

---

[1]) Unterschied von Resorcin und Hydrochinon. Resorcin wird in wässeriger Lösung durch Bleiessig, nicht aber durch Bleiacetat gefällt; Hydrochinon wird weder durch Bleiessig noch durch Bleiacetat gefällt.

Farbenreaktionen: Chem. Centr. Bl. 1898, II 1282. Pharm. Centr. H. **39**, 798. Zeitschr. f. analyt. Chem. **28**, 252, **34**, 235.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 1 g Brenzkatechin darf beim Erhitzen keinen Rückstand hinterlassen. Phenol: Die wässerige Lösung (1 : 10) darf beim Kochen keinen Geruch nach Phenol abgeben.

Fremde organische Stoffe: Brenzkatechin löst sich in Schwefelsäure mit schwacher Rosafärbung, eine Bräunung der Schwefelsäure darf nicht eintreten.

Quantitative Bestimmung.

Man löst 0,5 g Brenzkatechin in 50 ccm Wasser und lässt unter Umschwenken allmählich koncentrirte wässerige Bleiacetatlösung zufliessen. Nach dem Absetzenlassen des gebildeten weissen Niederschlages ($C_6H_4O_2Pb$) prüft man mit Bleiacetatlösung, ob in der Lösung keine Fällung mehr erzeugt wird und sammelt dann den Niederschlag auf einem gewogenen Filter. Man wäscht nochmals mit Wasser aus und trocknet den Niederschlag bei 100°. Zur Kontrolle kann man den Trockenrückstand nach dem Wiegen glühen, mit Salpetersäure lösen und nach dem Verdünnen mit Wasser das Blei als Sulfat fällen und als solches zur Wägung bringen.

1 g Pb $C_6H_4O_2$ entspricht 0,35264 g Brenzkatechin, 1 g Bleisulfat entspricht 0,36328 g Brenzkatechin.

Bromoform.

$CHBr_3$. Molek.-Gew. 252,89.

Bromoform ist eine farblose, chloroformartig riechende Flüssigkeit, welche sich sehr schwer in Wasser löst, mit Alkohol, Aether, Benzol und Petroläther in allen Verhältnissen mischbar ist. Reinstes Bromoform hat das spec. Gew. 2,904, schmilzt bei 9° und siedet bei 149 bis 150°. Das officinelle Bromoform hat das spec. Gew. 2,829 — 2,833, schmilzt bei 7° und siedet bei 148—150°. Letzteres, das Bromoform des deutschen Arzneibuches, hat etwa 4% Alkohol, wodurch es haltbarer ist als das alkoholfreie, weshalb aber der Siedepunkt, Schmelzpunkt und das spec. Gew. niedriger ist. Bromoform mit etwa 1% Alkohol hat das spec. Gew. 2,885.

Nicht flüchtige Stoffe: 20 ccm Bromoform müssen beim Erhitzen ohne Rückstand flüchtig sein.

Brom: Bromoform muss vollkommen farblos sein. Schüttelt man 5 ccm Bromoform mit 5 ccm Wasser 0,25 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfat und etwas Jodzinkstärkelösung, so soll weder das Bromoform gefärbt noch die Stärkelösung gebläut werden.

Bromwasserstoff: Schüttelt man 10 ccm Bromoform mit 10 ccm Wasser, so darf das abgehobene Wasser blaues Lackmuspapier nicht sofort röthen. Schichtet man das abgehobene Wasser vorsichtig über Silbernitratlösung, so darf an der Berührungsstelle kein trüber Ring entstehen.

Fremde organische Stoffe: Schüttelt man in einem mit Schwefelsäure gespülten Glascylinder 10 ccm Bromoform mit 10 ccm Schwefelsäure, so darf sich letztere innerhalb 10 Minuten nicht färben.

Aldehyde: Schüttelt man 20 ccm Bromoform mit 10 ccm Wasser, so darf das abgehobene Wasser nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit und Silbernitratlösung wenigstens eine halbe Stunde lang keine Reduktionserscheinung des Silbernitrats hervorrufen.

Chinin.

$C_{20} H_{24} O_2 N_2$. Molek.-Gew. 324,32.

Das reine Chinin kommt meist als Hydrat $C_{20} H_{24} O_2 N_2 + 3 H_2 O$ in den Handel. Es ist ein weisses, krystallinisches bitterschmeckendes Pulver, das an der Luft leicht verwittert, sein Wasser aber nur bei langsamem Trocknen bei 100° vollkommen verliert. Das Hydrat schmilzt bei 57°.

Das wasserfreie Chinin dagegen, das man durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in feinen, seideglänzenden Nadeln erhält, schmilzt bei 174,6°. Zur Prüfung auf Reinheit verfährt man wie bei Chininsulfat, eventuell führt man dasselbe erst in das Sulfat über.

Chininsulfat[1]) besteht aus feinen, weissen Nadeln von bitterem Geschmack, bei 15° löslich in 800 Theilen Wasser, 100 Theilen Alkohol, und 40 Theilen Glycerin, fast unlöslich in Chloroform und Aether; löslich in 25 Theilen siedendem Wasser und 6 Theilen siedendem Alkohol.

Die kaltgesättigte Lösung des Chininsulfats zeigt keine Fluorescenz, wohl aber auf Zusatz von Schwefelsäure. 10 ccm der wässerigen Lösung mit 2 ccm Chlorwasser gemischt und mit Ammoniakflüssigkeit übersättigt werden grün gefärbt[2]).

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische und organische Stoffe: 1 g Chininsulfat muss ohne Rückstand verbrennen. Mit Salpetersäure oder Schwefelsäure durchfeuchtet darf sich das Salz kaum färben. Löst man 1 g Chininsulfat

---

[1]) $(C_{20} H_{24} O_2 N_2)_2 H_2 SO_4 + 8 H_2 O$.

[2]) Identitätsreaktionen: Pharm. Centr. H. 38, 343, 593, 610.

bei 40 — 50° in 7 ccm einer Mischung von 2 Volum Chloroform und 1 Volum absoluten Alkohol auf, so muss eine klare Lösung entstehen, die sich beim Erkalten nicht trübt.

Saures schwefelsaures Chinin: Die kaltgesättigte wässerige Lösung reagirt neutral.

Chininhydrochlorid: Die kaltgesättigte, wässerige Lösung darf durch Silbernitratlösung nicht getrübt werden.

Salicylsäure: Dieselbe Lösung darf durch Eisenchloridlösung nicht violett gefärbt werden.

Fremde Chinaalkaloïde: Man übergiesst 2 g bei 40—50° vollständig verwittertes Chininsulfat mit 20 ccm Wasser und stellt die Mischung eine halbe Stunde lang unter öfterem Umschütteln in ein Wasserbad von 60—65°. Hierauf kühlt man die Mischung auf 15° ab und lässt sie bei dieser Temperatur 2 Stunden lang unter öfterem Umschütteln stehen, worauf man sie durch ein trockenes Leinwandstückchen abpresst und die erhaltene Flüssigkeit durch ein kleines Filter filtrirt. 5 ccm des 15° zeigenden Filtrats werden allmählich mit Ammoniakflüssigkeit (von 15° und 0,96 spec. Gew.) versetzt, bis der entstandene Niederschlag wieder gelöst ist. Zu dieser Auflösung sollen nicht mehr als 4 ccm Ammoniakflüssigkeit gebraucht werden.

Ausser dieser Kerner'schen Methode, die für gewöhnlich genügt, kann man sich der Methode von C. Hielbig[1]) bedienen, besonders wenn es von Interesse ist, welches der Chinaalkaloïde als Verunreinigung vorhanden ist. Quantitativ arbeitet man nach W. Koppeschaar[2]), der 1. die Herapathitmethode, 2. die Trennung mittels Aether und 3. die optische Methode[3]) vorschlägt.

Da eine Verunreinigung des Chininsulfats durch andere Chinabasen meistens aus Cinchonidin besteht, bei dessen Abwesenheit man sich für gewöhnlich auch die Prüfung auf andere Basen schenken kann, so mögen hier zwei einfache Methoden wiedergegeben werden.

In einem geräumigen Reagensglase übergiesst man[4]) 0,7 g Chininsulfat mit 20 Tropfen verdünnter Salzsäure und 7 ccm Wasser, giebt 7 ccm krystallisirtes thiophenfreies Benzol zu und erwärmt im Wasserbade anf 60 — 70°. Nach Zusatz von 3 ccm Ammoniakflüssigkeit wird die Mischung gut durchgeschüttelt, in einen kleinen Scheidetrichter gegossen und nach dem Absetzen der wässerigen Flüssigkeit letztere abgelassen. Man lässt die Benzollösung etwa eine halbe Stunde bis znm

[1]) Pharm. Zeitschr. f. Russland **27**, 257 oder Zeitschr. f. analyt. Chem. **28**, 120.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. **24**, 362.

[3]) Siehe auch O. Hesse, Annal. d. Chem. **243**, 131.

[4]) Nach Wood und Barret, Chemical News **48**, 3.

Auskrystallisiren des Chinins stehen, filtrirt durch ein trockenes Filter und lässt das Filtrat nochmals bis zum Krystallisiren stehen. Hat das zu prüfende Chininsulfat 1 % Cinchonidin, so kann man nach 3 bis 4 Stunden neben dem eventuell noch auskrystallisirten Chinin (rhombische Krystalle) federartige Gruppen feiner Nadeln erkennen, wozu man sich am besten der Luppe bedient. War mehr Cinchonidin vorhanden, so erfolgt die Ausscheidung dieser Nadeln schneller und reichlicher (bei 5 % etwa in ½ Stunde), war weniger als 1 % vorhanden, so erfolgt die Ausscheidung erst bei langsamen Verdunsten der Lösung in einigen Tagen. Um Täuschungen zu vermeiden ist es nöthig, die Krystalle in der Flüssigkeit zu beobachten, da im oberen Theile des Reagensglases sich Krystalle beim Verdunsten des Benzols abscheiden.

Einfach ist auch folgende Prüfung:

Man löst 4 g Chininsulfat in 120 ccm siedendem Wasser und lässt die Lösung unter öfterem Umschütteln auf 50° erkalten. Hierauf filtrirt man vom ausgeschiedenen Chininsulfat ab, dampft das Filtrat auf 10 ccm ein, bringt es in eine kleine Stöpselflasche und schüttelt es nach dem Erkalten mit 10 ccm Aether und 5 ccm Ammoniakflüssigkeit. Nachdem das Ganze 24 Stunden lang an einem kühlen Orte gestanden, sammelt man die ausgeschiedenen Cinchonidin- eventuell auch Cinchoninhaltigen Chininkrystalle auf einem gewogenen Filter, wäscht mit wenig Aether und trocknet bei 100°. Sie dürfen nicht mehr als 0,12 g wiegen.

Wassergehalt: Das deutsche Arzneibuch verlangt, dass das Chininsulfat bei 100° getrocknet nicht mehr als 15 % Wasser verliert, was einem Salze mit 7½ aq entsprechen würde.

Chininhydrochlorid[1]), das nach dem Sulfat das wichtigste und gebräuchlichste Chininsalz ist, besteht aus weissen, oft büschelförmig vereinigten Nadeln, die sich bei 15° in 34 Theilen Wasser und in 3 Theilen Alkohol lösen. Die Lösungen fluoresciren nicht.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: wie beim Sulfat.

Saures Chininhydrochlorid: wie bei Sulfat.

Chininsulfat: Die wässerige Lösung (1 : 50) darf durch Chlorbaryumlösung nur sehr schwach getrübt werden.

Baryumchlorid: Die wässerige Lösung (1 : 50) darf durch Schwefelsäure nicht verändert werden.

Wassergehalt: Trocknet man Chininhydrochlorid bei 100°, so darf es nicht mehr als 9 % an Gewicht verlieren.

Fremde Chinaalkaloide: 2 g Chininhydrochlorid löse man in

[1]) $C_{20}H_{24}O_2N_2HCl + 2H_2O$.

einer Porzellanschale in 20 ccm Wasser bei 60°, gebe 1 g zerriebenes, nicht verwittertes Natriumsulfat zu und arbeite mit einem Pistill die Masse gut durch. Nach dem Erkalten stelle man die Schale in Wasser von 15°, lasse eine halbe Stunde bei dieser Temperatur stehen, filtrire durch ein trockenes Filter von 7 ccm Durchmesser und prüfe 5 ccm des Filtrates nach Kerner wie beim Sulfat.

Andere Chininsalze prüft man mit Berücksichtigung ihres sauren oder neutralen Charakters und des betreffenden Säurerestes wie das Sulfat oder Chlorid, indem man sie nöthigenfalls in letztere überführt.

Chloralhydrat.

$C Cl_3 . C OH . H_2 O$. Molek.-Gew. 165, 38.

Choralhydrat besteht aus farblosen, durchsichtigen, monoklinen Krystallen, die bei 58° schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, langsam und weniger leicht in Benzol, Chloroform, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer, in anderen Lösungsmitteln reagirt Chloralhydrat neutral.

Uebergiesst man Chloralhydrat mit Kalilauge, so tritt Chloroformgeruch auf.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 1 g Chloralhydrat darf beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Salzsäure: Die alkoholische Lösung des Chloralhydrats (1 : 10) darf durch Silbernitratlösung nicht sofort verändert werden und darf blaues Lakmuspapier nicht röthen.

Chloralalkoholat: Uebergiesst man 5 g Chloralhydrat mit 5 ccm farbloser Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4, so darf auch bei gelindem Erwärmen keine Gelbfärbung eintreten. Das Deutsche Arzneibuch giebt folgende Prüfung an; „0,2 g Chloralhydrat sollen beim vorsichtigen Erhitzen in offener Schale brennbare Dämpfe nicht entwickeln.“ Da letztere Probe zuweilen zu Irrthümern Veranlassung giebt, ist die Probe mit Salpetersäure vorzuziehen.

Fremde organische Stoffe: 1 g Chloralhydrat in einem mit Schwefelsäure gespülten Glase mit 10 ccm Schwefelsäure geschüttelt, darf letztere innerhalb einer Stunde nicht färben.

Quantitative Bestimmung.

Chloralhydrat setzt sich schon in der Kälte mit Kalilauge quantitativ in Chloroform und ameisensaures Kalium um:

$$C Cl_3 . CO H . H_2 O + K OH = C H Cl_3 + H CO . O K + H_2 O.$$

5 g Chloralhydrat löst man in 50 ccm Normal-Kalilauge, giebt Phenolphtaleïn zu und titrirt das überschüssige Kali sofort mit Normal-Salzsäure. Die zur Umsetzung verbrauchten ccm Kalilauge multiplicirt man mit 0,16538, um die in 5 g der angewendeten Substanz enthaltene Menge Chloralhydrat zu erhalten. Enthält das Chloralhydrat etwas freie Salzsäure, so giebt man 10 g in einen 100 ccm Maasskolben, setzt 0,5 g Calciumkarbonat und 50 ccm Wasser zu und schüttelt einige Minuten gut durch. Alsdann füllt man mit Wasser bis zur Marke auf, mischt gut und filtrirt. 50 ccm des Filtrates giebt man in 50 ccm Normal-Kalilauge und verfährt wie oben angegeben.

Chloroform.

$CHCl_3$. Molek.-Gew. 119, 36.

Chloroform ist eine klare, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche. Reinstes Chloroform hat das spec. Gewicht 1,502 und den Siedepunkt 62°. Das Chloroform, wie es zu medicinischen Zwecken verwendet wird, soll nach Vorschrift des Deutschen Arzneibuches das spec. Gewicht 1,485—1,489 und den Siedepunkt 60—62° haben. Der niedrigere Siedepunkt und das niedrigere spec. Gewicht haben ihren Grund in einem Gehalt von circa 1% Alkohol, wodurch das Präparat haltbarer wird.

Chloroform löst sich nur wenig in Wasser (in etwa 150 Theilen), leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, in fetten und ätherischen Oelen. Erwärmt man Chloroform mit Kalilauge und einem Anilinsalz, so tritt der Isonitrilgeruch auf.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische und nicht flüchtige organische Stoffe: 20 ccm Chloroform dürfen beim Verdunsten keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Salzsäure: Schüttelt man 20 ccm Chloroform mit 10 ccm Wasser, so darf das abgehobene Wasser blaues Lakmuspapier nicht röthen und über Silbernitratlösung geschichtet an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten keinen trüben Ring zeigen.

Chlor: Schüttelt man 5 ccm Chloroform mit 3 ccm Wasser und 2 ccm Jodzinkstärkelösung, so darf weder das Chloroform gefärbt noch die Stärkelösung gebläut werden.

Fremde organische Stoffe: Schüttelt man 20 ccm Chloroform mit 15 ccm Schwefelsäure, so darf sich letztere innerhalb einer Stunde nicht färben.

Chlorkohlenstoff: Chloroform soll nicht erstickend riechen. 20 ccm Chloroform versetzt man mit einer Lösung von 3 Tropfen Anilin in 5 ccm Benzol. Bei Anwesenheit von Chlorkohlenstoff entsteht eine Trübung oder ein krystallinischer Niederschlag von Phenylharnstoff[1]).

Alkohol: Alkoholfreies Chloroform darf Kaliumpermanganatlösung nicht entfärben. Einen grösseren Gehalt von Alkohol kann man nach H. Hager durch Ausschütteln von Chloroform mit einer Mischung von 4 Volum Glycerin und 1 Volum Wasser in einem graduirten Cylinder ermitteln.

Aldehyd: Setzt man zu 10 ccm Chloroform 1 ccm Nessler's Reagens, so darf sich letzteres nicht färben. In Anwesenheit von Aldehyd tritt eine braunrothe Färbung oder ein grauer Niederschlag auf. Auch beim Schütteln von Chloroform mit Silbernitratlösung erkennt man Aldehyd an der Braunfärbung der Silberlösung.

Quantitative Bestimmung.

Eine volumetrische Bestimmung von Chloroform beschreibt L. de Saint-Martin im Compt. rend. **106**, 492.

Citronensäure.

$C_6H_8O_7 + H_2O$. Molek.-Gew. 210, 1.

Die Citronensäure besteht aus grossen, farblosen, rhombischen Prismen, die bei gewöhnlicher Temperatur an trockener Luft nicht verwittern, ihr Wasser aber bei 100° vollständig verlieren. An feuchter Luft zerfliesst sie oberflächlich. Die krystallisirte Citronensäure hat keinen festen Schmelzpunkt, da sie schon bei 70—75° zusammensintert, die wasserfreie Säure schmilzt bei 153—154°. Citronensäure löst sich in 0,55 Theilen Wasser, in ein Theil Alkohol und in circa 50 Theilen Aether. Löst man 0,1 g Säure in 1 ccm Wasser und giebt 40—50 ccm Kalkwasser zu (die Lösung muss alkalisch reagiren), so entsteht beim Kochen ein weisser, flockiger Niederschlag, der sich beim Abkühlen der Lösung innerhalb 3 Stunden wieder löst.

Prüfung auf Verunreinigung.

Anorganische Stoffe: 0,5 g Citronensäure müssen beim Erhitzen ohne wägbaren Rückstand verbrennen.

Calciumcitrat: Die Lösung der Säure (1 : 10) in Wasser darf nach Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit durch Ammonoxalatlösung nicht verändert werden.

[1]) Scholvien, Pharm. Centr. H. **34**, 611.

Blei, Kupfer, Eisen: Löst man 5 g Citronensäure in Wasser und setzt so viel Ammoniakflüssigkeit zu, dass die Lösung nur schwach sauer reagirt, so darf durch Schwefelwasserstoff keine Veränderung der Lösung hervorgerufen werden.

Schwefelsäure: Die wässerige Lösung der Säure (1 : 10) darf durch Chlorbaryumlösung nicht getrübt werden.

Zucker, Weinsäure, Oxalsäure: Eine Mischung aus 1 g Citronensäure und 10 ccm Schwefelsäure, welche in einem mit Schwefelsäure gereinigten Porzellanmörser bereitet worden ist, darf sich höchstens gelb, aber nicht braun färben, wenn sie in einem Reagensglase eine Stunde lang im siedenden Wasserbade erwärmt wird.

1 g Citronensäure in 2 ccm Wasser gelöst darf auf Zusatz von Kaliumacetat und Alkohol nicht getrübt werden.

Quantitative Bestimmung.

1 g krystallisirte Citronensäure (mit 1 aq.) erfordert zur Neutralisation 14,4 ccm Normal-Kalilauge. 1 ccm Normal-Kalilauge entspricht 0,07003 g Citronensäure. Als Indikator verwendet man Phenolphtalein.

Cocainhydrochlorid.

$C_{17} H_{21} NO_4 . H Cl$. Molek.-Gew. 339, 71.

Das Cocainhydrochlorid bildet farblose, prismatische Krystalle, die bei 185—186° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Die Lösungen des Cocainhydrochlorids rufen auf der Zunge vorübergehend Unempfindlichkeit hervor. Erhitzt man 1 g Cocainhydrochlorid mit 10 ccm Schwefelsäure 5—10 Minuten lang auf etwa 100°, so entwickelt sich beim vorsichtigen Mischen mit 20 ccm Wasser ein Geruch nach Benzoesäuremethyläther und es erfolgt eine reichliche Ausscheidung von Benzoesäure. Versetzt man die wässerige Lösung des Cocainhydrochlorids mit einigen Tropfen Salpetersäure und Silbernitratlösung, so erhält man einen weissen Niederschlag von Chlorsilber.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 1 g Cocainhydrochlorid darf beim Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Freie Salzsäure: Die wässerige Lösung bes Cocainhydrochlorids muss neutral reagiren.

Cinnamylcocain und organische Verunreinigungen: 0,1 g Cocainhydrochlorid soll in 5 ccm Wasser unter Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure gelöst, eine Flüssigkeit liefern, welche durch

5 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) violett gefärbt wird. Bei Ausschluss von Staub soll diese Färbung im Laufe einer halben Stunde kaum eine Abnahme zeigen. (Prüfung des Deutschen Arzneibuches).

Eine bessere Beobachtung gestattet folgende Probe: Löst man 0,1 g Cocainhydrochlorid in 5 ccm Wasser und giebt einen Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) zu, so darf die Rothfärbung der Lösung innerhalb 15 Minuten nicht abnehmen. Als Vergleichsflüssigkeit benützt man eine Mischung von 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung mit 5 ccm Wasser.

Anmerkung: Die Reagensgläser sind für diese Reaktion auf das Sorgfältigste zu reinigen.

Fremde Alkaloide: Versetzt man die wässerige Lösung des Cocainhydrochlorids (0,1 : 10) mit 10 Tropfen 3%-iger Chromsäurelösung, so entsteht durch jeden Tropfen ein gelber Niederschlag, der sich sofort wieder löst; auf Zusatz von 2 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1,124) scheidet sich dieser Niederschlag wieder aus.

Anmerkung: Die Chromsäure benützt Schaeffer (The Chimist and Druggist 1899, 591), um fremde Cocabasen nachzuweisen. Nach dem Autor löst man 0,05 Cocainhydrochlorid in 20 ccm Wasser, setzt 5 ccm einer 3%-igen Chromsäurelösung zu und 5 ccm 10%-ige Salzsäure (bei 15°). Ist das Cocainhydrochlorid rein, so bleibt die Lösung klar, je mehr fremde Cocabasen vorhanden sind, desto stärker die entstandene Trübung. Man wird gut thun, diese Schäffer'sche Reaktion mit Vorsicht aufzunehmen, bis auch von anderer Seite die Brauchbarkeit derselben Bestätigung findet oder nicht.

Maclagan-Probe[1]): Löst man 0,1 g Cocainhydrochlorid in 100 ccm Wasser und giebt 0,2 ccm Ammoniakflüssigkeit (spec. Gewicht 0,96) zu, so entsteht beim kräftigen Reiben der Glaswandung mittels eines Glasstabes innerhalb 10 Minuten ein flockig krystallinischer Niederschlag, ohne dass eine milchige Trübung der Flüssigkeit stattfindet; letztere soll vielmehr wasserhell bleiben.

Für das Deutsche Arzneibuch ist folgende Probe vorgesehen: Wird die Lösung von 0,1 g Cocainhydrochlorid in 100 ccm Wasser mit 4 Tropfen Ammoniakflüssigkeit versetzt, so soll bei ruhigem Stehen innerhalb einer Stunde eine Trübung nicht entstehen[2]).

Organische Stoffe, Zucker, fremde Alkaloide: In Sal-

---

[1]) Zur Maclagan-Probe vergleiche: Günther, Pharm. Centr. H. 1899, 186. Merck, Pharm. Ztg. 1899, No. 42 und 45. Boehringer, Pharm. Centr. H. **40**, 393. Zimmer Cie. Pharm. Ztg. 1899, 583.

[2]) Diese Probe hat nach meiner Erfahrung keinen Werth.

petersäure und in Schwefelsäure muss sich Cocainhydrochlorid im Verhältniss 1 : 10 ohne Färbung auflösen.

Wasser: Trocknet man Cocainhydrochlorid bei 100°, so soll kein Gewichtsverlust eintreten oder doch nur unter 1%.[1])

Essigäther.

$C_2H_5 . CO . O CH_3$. Molek.-Gew. 88, 08.

Essigäther ist eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlichem, erfrischendem Geruch. Er mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und mit 17 Theilen Wasser.

Vollkommen reiner, wasser- und alkoholfreier Essigäther hat das spec. Gewicht 0,9068 und siedet bei 77°. Das reine Handelsprodukt, wie es auch arzneilich Verwendung findet, hat das spec. Gewicht 0,900 bis 0,904 und siedet bei 74—76°. Letzteres enthält noch Spuren von Wasser und Alkohol.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische und nicht flüchtige organische Stoffe: 50 ccm Essigäther dürfen beim Verdunsten auf dem Wasserbade keinen Rückstand hinterlassen.

Freie Säure (Essigsäure): Wirft man ein Stückchen blaues Lakmuspapier in Essigäther, so darf es nicht sofort geröthet werden.

Amylverbindungen und Buttersäureester: Uebergiesst man Filtrirpapier mit Essigäther und lässt bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so darf kein Geruch nach fremden Estern auftreten, wenn der Geruch nach Essigäther verschwunden ist.

Amylalkohol und organische Verunreinigungen: Schichtet man einige ccm Essigäther über Schwefelsäure, so darf an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten keine gefärbte Zone entstehen.

Wasser und Alkohol: Schüttelt man 25 ccm Essigäther mit 25 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung eine Minute lang kräftig durch, so darf eine kaum merkliche Zunahme der Chlorcalciumlösung stattfinden.

Anmerkung: Schüttelt man mit Wasser aus, so nimmt das Volumen des Wassers um 2—2,5 ccm zu, infolge Aufnahme von Essigäther, aber auch der Essigäther nimmt Wasser auf. Die Benützung einer kaltgesättigten Chlorcalciumlösung in Wasser lässt eine bessere

[1]) Aus Wasser krystallisirt das Salz mit 2 Molekülen Wasser entsprechend 9,5%, die es beim Erwärmen leicht abgiebt.

Beurtheilung des Wasser- oder Alkoholgehaltes zu, da Wasser und Alkohol vollständig von der Chlorcalciumlösung aufgenommen werden. Ein mehr als zulässiger Wassergehalt ist auch an der trüben Löslichkeit in Benzol kenntlich.

Essigsäure.

$CH_3 . COOH$. Molek.-Gew. 60, 04.

Reine Essigsäure kommt im Handel in verschiedener Stärke vor. Die beiden wichtigsten Sorten sind die 96%-ige mit dem spec. Gewicht 1,064, wie sie vom Deutschen Arzneibuch vorgeschrieben wird, und die 99%-ige Säure, der sogenannte Eisessig oder Acid. acetic. glaciale mit dem spec. Gewicht 1,060. Beide Sorten, wie auch die weniger cencentrirten Sorten des Handels, müssen die unten angegebenen Proben aushalten, wenn sie für rein gelten sollen.

Die concentrirte Essigsäure ist eine farblose, stechend sauer riechende Flüssigkeit, welche bei niedriger Temperatur (etwa bei 10°) erstarrt und bei 117° siedet. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse löslich.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe und nicht flüchtige organische Stoffe: 50 g Essigsäure dürfen beim Verdunsten nicht mehr als 1 mg Rückstand hinterlassen.

Metalle und Erden: 20 g Essigsäure, mit 80 g Wasser verdünnt, dürfen mit Schwefelwasserstoffwasser keine Braunfärbung zeigen. 10 g Essigsäure mit 90 g Wasser verdünnt, müssen, mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzt, auch nach längerem Stehen in der Wärme auf Zusatz von Schwefelammon und Ammonoxalatlösung unverändert bleiben.

Arsen: 2 ccm Essigsäure mit 6 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, dürfen innerhalb einer Stunde keine Färbung zeigen. Besser als Zinnchlorürlösung (Bettendorfs Reagens), welches meistens schwach gelblich gefärbt ist. verwendet man eine Lösung von unterphosphorigsaurem Natrium in Salzsäure. Man stellt letztere her, indem man 1 Theil unterphosphorigsaures Natrium mit 2 Theilen Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 anreibt und nach 10 Minuten durch Glaswolle von gebildetem Chlornatrium abfiltrirt. Dieses Reagens ist vollkommen farblos und empfindlicher als Zinnchlorürlösung.

Schwefelsäure: Eine zum Sieden erhitzte Lösung von 10 g Essigsäure in 150 ccm Wasser darf nach Zusatz von Chlorbaryumlösung auch

nach mehrstündigem Stehen keine Bildung von Baryumsulfat erkennen lassen.

Salzsäure: Eine Lösung von 5 g Essigsäure in 50 ccm Wasser darf nach Zugabe von Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

Empyreuma und schwefelige Säure: 3 ccm $^1/_{100}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung mit 15 ccm Wasser verdünnt, dürfen innerhalb $^1/_4$ Stunde durch 5 g Essigsäure nicht entfärbt werden.

Quantitative Bestimmung.

1. Durch Titration: Die mit Wasser verdünnte Essigsäure titrirt man mit Normal-Kalilauge unter Verwendung von Phenolphtalein[1]) als Indikator. 1 ccm Normal-Kalilauge entspricht 0,06004 g Essigsäure.
2. Eine gasvolumetrische Bestimmung beschreibt H. Kux in der Z. f. analyt. Chem. **32**, 138.
3. Durch Bestimmung des spec. Gewichtes unter Benützung der Tabelle von Oudemann: Beim Mischen der concentrirten Essigsäure mit Wasser tritt eine Kontraktion ein und ein dadurch bewirktes Steigen des spec. Gewichtes, dessen Maximum dem Hydrate $C_2H_4O_2 + H_2O$ der Orthoessigsäure ($CH_3C(OH)_3$) entspricht. Letzteres enthält 77% Säure und hat das spec. Gewicht 1,0748. Bei weiterem Verdünnen mit Wasser nimmt dann das spec. Gewicht wieder ab, so dass eine 51%-ige Säure fast dasselbe spec. Gewicht hat wie eine 97%-ige. Das spec. Gewicht über 1,0553 entspricht zwei Säuren von verschiedener Stärke. Man bestimmt deshalb das spec. Gewicht der zu untersuchenden Säure und verdünnt sie mit nicht zu viel Wasser, wenn sie ein spec. Gewicht über 1,0553 hat. Nimmt das spec. Gewicht zu, so war die Säure stärker als 77%, nimmt es ab, so war sie schwächer als 77%. Das Uebrige ist aus der umstehenden Tabelle ersichtlich.

Formaldehyd.

HCHO. Molek.-Gew. 30,02.

Formaldehyd ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss mischen lässt. Das spec. Gewicht der Handelswaare schwankt je nach dem Gehalt von Formaldehyd und Methylalkohol zwischen 1,08 und 1,095, der Gehalt

[1]) Z. f. analyt. Chem. **24**, 234. Vgl. auch oben S. 462 ff.

Volumgewicht der Essigsäure bei 15° nach Oudemann.

Vol.-Gew.	Proc.	Vol.-Gew.	Proc.	Vol.-Gew.	Proc.	Vol.-Gew.	Proc.
1·0007	1	1·0363	26	1·0623	51	1·0747	76
1·0022	2	1·0375	27	1·0631	52	1·0748	77
1·0037	3	1·0388	28	1·0638	53	1·0748	78
1·0052	4	1·0400	29	1·0646	54	1·0748	79
1·0067	5	1·0412	30	1·0653	55	1·0748	80
1·0083	6	1·0424	31	1·0660	56	1·0747	81
1·0098	7	1·0436	32	1·0666	57	1·0746	82
1·0113	8	1·0447	33	1.0673	58	1·7744	83
1·0127	9	1·0459	34	1·0679	59	1·0742	84
1·0142	10	1·0470	35	1·0685	60	1·0739	85
1·0157	11	1·0481	36	1·0691	61	1·0736	86
1·0171	12	1·0492	37	1·0697	62	1·0731	87
1·0185	13	1·0502	38	1·0702	63	1·0726	88
1·0200	14	1·0513	39	1·0707	64	1·0720	89
1·0214	15	1·0523	40	1·0712	65	1·0713	90
1·0228	16	1·0533	41	1·0717	66	1·0705	91
1·0242	17	1·0543	42	1·0721	67	1·0696	92
1·0256	18	1·0552	43	1·0725	68	1·0686	93
1·0270	19	1·0562	44	1.0729	69	1·0674	94
1·0284	20	1·0571	45	1·0733	70	1·0660	95
1·0298	21	1·0580	46	1·0737	71	1·0644	96
1·0311	22	1·0589	47	1·0740	72	1·0625	97
1·0324	23	1·0598	48	1·0742	73	1.0604	98
1·0337	24	1·0607	49	1·0744	74	1·0580	99
1·0350	25	1.0615	50	1·0746	75	1·0553	100

an Formaldehyd zwischen 35 und 40 %. Die reinste Handelswaare ist die für medicinische Zwecke verwendete. Das Deutsche Arzneibnch verlangt ein spec. Gew. von 1,079—1,081 und etwa 35 % Formaldehyd. Das spec. Gew. allein giebt keinen verlässigen Aufschluss über den Gehalt oder die Stärke des Formaldehyds, da das Formaldehyd des Handels immer etwas Methylalkohol enthält, von dem das spec. Gew. herabgedrückt wird. Unter 1,079 soll ein gutes haltbares Formaldehyd für gewöhnlich nicht haben. Die sog. Pharmakopoewaare hat bis zu 15 % Methylalkohol, das 40 %-ige Formaldehyd bis zu 20 % Methylalkohol. Bei einem Präparate, das weniger Methylalkohol enthält, ist man der Eventualität ausgesetzt, dass bei niedriger Temperatur Paraformaldehyd sich ausscheidet.

Ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung werden durch Formaldehyd reducirt; fuchsinschweflige Säure wird durch Form-

aldehyd intensiv geröthet; die ammoniakalische Formaldehydlösung giebt mit Bromwasser einen weissen Niederschlag (Hexamethylentetraminbromid). Beim Verdampfen des Formaldehyds auf dem Wasserbade hinterbleibt eine weisse, amorphe Masse (Trioxymethylen), die in Wasser unlöslich ist und bei stärkerem Erhitzen sich vollständig verflüchtigt. Wird Formaldehyd mit Ammoniakflüssigkeit stark alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade erhitzt, so bleibt ein weisser, krystallinischer Rückstand (Hexamethylentetramin), der sich in Wasser leicht löst.

Prüfung auf Verunreinigung.

Freie Säure: 10 ccm Formaldehyd mit 10 Tropfen Normal-Kalilauge versetzt, darf keine saure Reaktion zeigen. Zuweilen enthält das Formaldehyd bis zu 0,2 % Ameisensäure.

Salzsäure: Mit Silbernitratlösung versetzt, darf Formaldehyd höchstens eine sehr geringe Opalescenz zeigen, mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt, darf es sich mit Silbernitratlösung nicht verändern.

Schwefelsäure: Mit Baryumchloridlösung versetzt, darf sich Formaldehyd nicht verändern.

Schwermetalle: Mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt darf sich Formaldehyd nicht färben. Geringere Handelssorten enthalten zuweilen bis zu 0,01 % Kupferoxyd, halten diese Probe also nicht aus.

Anorganische Salze: Werden 5 ccm Formaldehyd verdunstet und bei Luftzutritt geglüht, so darf kein wägbarer Rückstand bleiben. Oft enthält auch das reinste Formaldehyd minimale Spuren von Eisen.

Quantitative Bestimmung.

Die Laugenmethode[1]) liefert gute und gleichmässige Resultate. Sie beruht auf der Umsetzung des Formaldehyds nach folgender Gleichung: $2\,HCOH + NaOH = CH_3OH + HCOONa$. Zur Ausführung erhitzt man 10 g Formaldehyd 8 Stunden lang in einer Druckflasche, unter öfterem Umschütteln mit 100 ccm Normal-Kalilauge oder Natronlauge auf 80—85°. Die nicht verbrauchte Lauge titrirt man mit Normalschwefelsäure zurück. 1 ccm der durch die Umsetzung verbrauchten Lauge entspricht 0,06 g Formaldehyd. Schneller arbeitet man nach der Methode von Blank und Finkenbeiner[2]), welche das Formaldehyd in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiren. Zur Ausführung giebt man 3 g Formaldehyd in 25 ccm Doppeltnormal-Natronlauge, welche sich in einem hohen Erlenmeyer befindet. Man giebt sofort

[1]) Legler, Zeitschr. f. anal. Chem. **28**, 80.

[2]) Berl. Ber. 1898, 2979.

50 ccm Wasserstoffsuperoxyd in etwa 3 Minuten zu und zwar mittels eines Trichters, um Verluste durch Verspritzen zu verhüten. Nach 2—3 Minuten wird der Trichter mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser gut abgespült und die nicht verbrauchte Natronlauge mit Doppeltnormal-Schwefelsäure zurücktitrirt. 1 ccm verbrauchter Doppeltnormal-Natronlauge entspricht 0,06 g Formaldehyd[1]).

Das verwendete Wasserstoffsuperoxyd muss mindestens 2,5 %-ig sein, was man durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung feststellen kann, und der Gehalt des Wasserstoffsuperoxyds an freier Salzsäure oder Schwefelsäure muss vorher titrimetrisch bestimmt werden.

Die Jodmethode ist sowohl genau als auch einfach und bequem auszuführen; Bedingung ist aber, dass in dem zu bestimmenden Formaldehyd kein Aceton und keine homologen Aldehyde vorhanden sind. Die Gegenwart letzterer zeigt sich übrigens dadurch an, dass die Mischung durch Ausscheidung von Jodoform getrübt wird, wenn man nach folgender Vorschrift arbeitet:

20 ccm Formaldehyd verdünnt man mit Wasser zu 500 ccm. Davon giebt man 5 ccm in eine 200 ccm fassende Glasstöpfelflasche, setzt 30 ccm Normal-Kalilauge zu und lässt aus einer Bürette soviel $^1/_5$ Normal-Jodlösung unter fortwährendem Schütteln zufliessen, bis die Lösung gelb geworden ist[2]). Nachdem man noch einige Minuten gut durchgeschüttelt hat, giebt man 40 ccm Normal-Schwefelsäure zu und titrirt das freie Jod mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung.

1 ccm der bei der Umsetzung verbrauchten Jodlösung entspricht 0,0015 g Formaldehyd. Das erhaltene Resultat ist mit Hülfe des spec. Gew. auf Gewichtsprocente umzurechnen.

Die verwendete Normal-Kalilauge muss stickstofffrei sein und muss auch auf jodbindende Bestandtheile, wie z. B. Sulfite, genau geprüft sein. Am einfachsten macht man einen blinden Versuch (d. h. ohne Formaldehyd), um zu erfahren, ob oder wie viel Jod von der Kalilauge verbraucht wird, damit man diesen Faktor eventuell in Rechnung bringen kann. Die verwendete Jodlösung muss möglichst scharf, am besten auf Kaliumdichromatlösung (4,9083 im Liter) in bekannter Weise eingestellt sein.

Die Ammoniakmethode ist vom Deutschen Arzneibuch wegen der bequemen Ausführung aufgenommen, liefert aber nur annähernd genaue Resultate. Gewöhnlich findet man über 1 % zu wenig:

---

[1]) $2\,HCOH + 2\,NaOH + H_2O_2 = 2\,HCOONa + 2\,H_2O + H_2$.

[2]) In alkalischer Lösung wirkt Jod und Formaldehyd nach folgender Gleichung auf einander ein: $HCOH + 2\,J + 3\,NaOH = 2\,NaJ + HCOONa + 2\,H_2O$.

Werden 5 ccm Formaldehyd in ein Gemisch aus 20 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniakflüssigkeit (Spec. Gew. 0,96) eingetragen und wird diese Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefässe eine Stunde lang stehen gelassen, so sollen nach Zusatz von 20 ccm Normal-Salzsäure und einigen Tropfen Rosolsäurelösung bis zum Eintritt der Rosafärbung wenigstens 4 ccm Normal-Kalilauge verbraucht werden, was einem Gehalt von ca. 35 % Formaldehyd entspricht.

Nach Legler[1]) verwendet man als Indikator am besten Phenolphtaleïn oder Lackmus, indem man das Reaktionsgemisch direkt mit Normal-Schwefelsäure titrirt.

Nach Lüttke lässt man 1 bis 2 ccm Formaldehyd mit 10 bis 20 ccm Normal-Ammoniakflüssigkeit in einer 100 ccm fassenden, gut verschlossenen Flasche mehrere Stunden stehen, verdünnt mit Wasser und titrirt mit Normalschwefelsäure zurück. Etwas modificirt wird diese Methode von Trillat wiedergegeben[2]).

Die Ammoniakmethode beruht auf der Umsetzung von Formaldehyd und Ammoniak zu Hexamethylentetramin, wobei 6 Moleküle Formaldehyd 4 Moleküle Ammoniak binden.

Die Hydroxylaminmethode, von Brochet und Cambier[3]) beschrieben und von Romijn[4]) modificirt, beruht auf der Umsetzung von salzsaurem Hydroxylamin mit Formaldehyd nach folgender Gleichung: $NH_2OH.HCl + HCHO = CH_2NOH + H_2O + HCl$. Es bildet sich also Formaldoxim und freie Salzsäure, welche mit Kalilauge titrirt werden kann. Zur näheren Ausführung verweise ich, wie auch bei den noch folgenden Methoden auf die Originalabhandlungen.

Cyankalimethode von Romijn[4]).

Chloratmethode von Grützner: Zeitschr. f. anal. Chem. **36**, 527.

Permanganatmethode von Smith: The Analyst **21**, 148 oder Zeitschr. f. anal. Chem. **36**, 717.

Silberreduktionsmethode von Orchard: The Analyst **22**, 4 oder Zeitschr. f. anal. Chem. **36**, 719.

Anhydroformaldehydanilinmethode nach Trillat[2]), modificirt von Klar[5]). Diese Methode ist zeitraubend und nicht zu empfehlen. Sie beruht auf der Unlöslichkeit des Anhydroformaldehydanilins, das sich beim Mischen von Formaldehyd und 3 %-iger wässeriger Anilinlösung bildet. Nach Klar wird die Methode einfacher, der das Trocknen und Wiegen des Anhydroformaldehydanilins umgeht und titrimetrisch verfährt.

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. **23**. 81.
[2]) Compt. rend. 1893, 891.
[3]) Compt. rend. **120**, 449.
[4]) Zeitschr. f. anal. Chem. **36**, 22.
[5]) Zeitschr. f. anal. Chem. **35**, 116.

Gallussäure.

$C_6H_2(OH)_3COOH + H_2O$. Molek.-Gew. 188,08.

Reine Gallussäure kommt in farblosen oder schwach gelblich gefärbten Nadeln oder Prismen in den Handel, die einen säuerlichen zusammenziehenden Geschmack besitzen und bei 220° unter langsamer Zersetzung schmelzen. Gallussäure löst sich in 130 Theilen Wasser von 15° und in 3 Theilen siedendem Wasser, in 5 Theilen Alkohol, 40 Theilen Aether und 10 Theilen Glycerin.

Eisenchlorid erzeugt in der Lösung der Gallussäure einen blauschwarzen Niederschlag. Die mit überschüssigem Alkali versetzte wässerige Lösung wird beim Stehen an der Luft rothbraun bis schwarz. Durch Cyankali wird die wässerige Lösung roth gefärbt[1]).

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 1 g Gallussäure darf beim Verbrennen an der Luft keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Schwefelsäure: Die heisse wässerige Lösung der Gallussäure (1 : 20) darf durch Baryumchloridlösung nicht verändert werden oder es darf nur eine sehr geringe Opalescenz eintreten.

Wassergehalt: Trocknet man Gallussäure bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so darf sie nicht mehr als 10 % an Gewicht abnehmen.

Oxydationsprodukte: Die wässerige Lösung 1 : 20 muss fast farblos sein oder darf doch nur wenig gelbbräunlich gefärbt sein.

Gerbsäure: Die wässerige Lösung von Gallussäure darf durch Eiweiss- oder Gelatinelösung nicht gefällt werden.

Zur quantitativen Bestimmung der Gerbsäure in Gallussäure bedient man sich der von Dreaper[2]) angegebenen Methode. Zu diesem Zwecke löst man 5 g der zu untersuchenden Gallussäure in 1 l Wasser. 100 ccm dieser Lösung versetzt man mit etwa 1 g in Wasser aufgeschlemmten Baryumkarbonats[3]), erhitzt auf 90° und lässt so lange $^1/_4$ Normal-Kupfersulfatlösung zufliessen bis Kupfer in der Lösung durch Ferrocyankali nachweisbar ist. Den Nachweis, ob Kupfer im Ueberschuss vorhanden ist, führt man durch Tüpfelreaktionen aus, indem man einen Tropfen der Lösung auf Filtrirpapier giebt und einen Tropfen Ferrocyankali zufliessen lässt. Braunfärbung zeigt das Ende der Titration an. Hat man so in 100 ccm obiger Lösung (d. i. für 0,5 g

[1]) Unterscheidungsreaktionen von Gallus- und Gerbsäure siehe Zeischr. f. anal. Chem. **28**, 103, 351, **31**, 88, **35**, 590; Cem.-Ztg. 1889 R. 39 und 1890 R. 191; Pharm. Centr. H. 1899, 302.

[2]) Journ. of the soc. of chem. industry **12**, 412.

[3]) Zur Bindung der bei der Operation frei werdenden Schwefelsäure.

Substanz) den Verbrauch an Kupferlösung für Gallussäure und Gerbsäure zusammen bestimmt, so fällt man in 200 ccm derselben Lösung die Gerbsäure durch Gelatinelösung, indem man 28,6 ccm 2 %-ige Gelatinelösung zugiebt, die Mischung mit Kochsalz sättigt, 5 g Baryumsulfat und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) zufügt und auf 400 ccm auffüllt. Man schüttelt gut um und filtrirt von der ausgeschiedenen Gerbsäure ab. In 200 ccm des Filtrates bestimmt man durch Titration mit Kupferlösung den Gehalt an Gallussäure. Aus der Differenz der zwei ausgeführten Titrationen ergiebt sich die in der angewendeten Menge Gallussäure enthaltene Gerbsäure.

Den Titer der Kupferlösung stellt man am besten durch Einstellen auf reine Gallussäure und reines Tannin fest. Gallussäure ist zu diesem Zwecke im Handel genügend rein erhältlich, Gerbsäure stellt man sich genügend rein dar, indem man reines Tannin mit Aether ausschüttelt bis es mit Kaliumcyanid nicht mehr reagirt und es dann bis zur Gewichtskonstanz trocknet. Mit dieser Methode kann man den Gehalt an Gallussäure und Gerbsäure, wenn nur eine dieser Säuren vorhanden ist oder beide zusammen, genau bestimmen, bei der Einzelbestimmung in Gemengen beider Säuren wird der Gehalt an Gerbsäure aber etwas zu hoch gefunden, da bei der Trennung mit Gelatinelösung etwas Gallussäure mitgefällt wird.

Gelatine.

Die beste Gelatine des Handels besteht aus farblosen oder fast farblosen, dünnen, durchsichtigen Tafeln, welche einen glasartigen Glanz besitzen und weder einen Geschmack noch einen Geruch aufweisen dürfen.

Gelatine quillt in Wasser auf und löst sich leicht in heissem Wasser. Die heisse Lösung muss klar oder nur opalisirend sein. Beim Erkalten muss eine Lösung von 1 g Gelatine in 100 ccm Wasser noch gallertartig erstarren. Gelatine ist in Alkohol und Aether unlöslich. Eine verdünnte wässerige Lösung von Gelatine wird durch Gerbsäurelösung flockig gefällt.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 1 g Gelatine soll beim Verbrennen nicht mehr als 0,02 g Rückstand hinterlassen.

Freie Säuren: Giebt man ein Stückchen blaues Lackmuspapier in eine heisse Lösung von 1 g Gelatine in 100 ccm Wasser, so darf das Lackmuspapier nicht geröthet werden.

Schwefelsäure: Dieselbe Lösung darf durch Chlorbaryumlösung nur opalisirend getrübt werden.

Hydrochinon.

$C_6H_4 . \overset{1}{O}H . \overset{4}{O}H$. Molek.-Gew. 110,06.

Hydrochinon besteht aus farb- und geruchlosen sechsseitigen Prismen, die bei 169° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Das sublimirte Hydrochinon bildet monokline Blättchen. Es löst sich in 17 Theilen Wasser von 15°, leichter in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. In kaltem Benzol ist es schwer löslich.

Die wässerige Lösung reducirt Silberlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur Fehling'sche Lösung erst beim Erwärmen. Eisenchlorid, in geringer Menge, färbt die Lösung vorübergehend blau, auf weiteren Zusatz von Eisenchlorid verschwindet die Blaufärbung und es scheiden sich kleine grünlich schimmernde Krystallblättchen aus. Zum Unterschied von Brenzkatechin und Resorcin wird die wässerige Lösung des Hydrochinons weder durch Bleiacetat noch durch Bleiessig gefällt.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 1 g Hydrochinon muss beim Erhitzen ohne Rückstand flüchtig sein.

Chinon: Die Hydrochinonkrystalle müssen vollkommen farblos sein.

Phenol: Die wässerige Lösung darf durch Eisenchlorid nicht dauernd violett gefärbt werden und beim Kochen keinen Geruch nach Phenol abgeben.

Schwefelsäure: Die kaltgesättigte Lösung von Hydrochinon darf durch Chlorbaryumlösung nicht verändert werden.

Jodoform.

CHJ_3. Molek.-Gew. 393,56.

Jodoform besteht aus hexagonalen Täfelchen oder Blättchen oder aus 6-seitigen Krystallen von citrongelber Farbe und eigenthümlichem an Safran erinnerndem Geruche. Es schmilzt bei 119° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Jodabscheidung. Es löst sich in 5,5 Theilen Aether, in 25 Theilen absolutem Alkohol, in etwa 50 Theilen 90%-igem Alkohol und in 75 Theilen Eisessig; es löst sich auch in Benzol, Chloroform, Petroläther und in Schwefelkohlenstoff. In Wasser ist es fast unlöslich.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 1 g Jodoform darf beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand geben.

Alkalijodide und Chloride: Schüttelt man 1 g Jodoform mit 10 ccm Wasser, so darf das Filtrat durch Silbernitratlösung sofort nur opalisirend getrübt werden.

Alkalikarbonate und Sulfate: Dasselbe Filtrat darf durch Baryumchloridlösung nicht verändert werden.

Wasser: In der 10fachen Menge Benzol muss sich Jodoform vollkommen klar auflösen.

Quantitative Bestimmung.

Etwa 1 g gepulvertes[1]) Jodoform erwärmt man mit 100 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung in einem Glaskölbchen eine Stunde lang unter öfterem Umschwenken im siedenden Wasserbade, spült dann mit möglichst wenig Wasser die an den Wänden des Kölbchens hängende gelbe Masse in die Lösung zurück und erhält das Ganze auf dem Drahtnetze und kleiner Bunsenflamme $^1/_2$ Stunde lang in gelindem Sieden. Alsdann lässt man erkalten, filtrirt in einen 250 ccm fassenden Maasskolben und spült das Filter und den Niederschlag mit so viel Wasser nach, dass der Kolben bis zur Marke gefüllt ist. In 50 ccm des Filtrats bestimmt man mit $^1/_{10}$ Normal-Chlornatriumlösung nach Gay Lussac oder mit $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammonlösung das überschüssige Silbernitrat. Die verbrauchte ccm-Anzahl von Chlornatrium- oder Rhodanammonlösung mit 5 multiplicirt und von 100 subtrahirt, ergiebt die von der angewendeten Menge Jodoform verbrauchte Anzahl von ccm Silbernitratlösung. Diese Anzahl mit 0,013119 multiplicirt ergiebt die Menge an Jodoform, welche in der angewendeten Quantität Jodoform enthalten war, woraus sich der Procentgehalt berechnen lässt. Ein gutes Präparat soll nach dieser Methode untersucht mindestens 99,5 % Jodoform ergeben.

Anmerkung: Man kann die Zersetzung des Jodoforms mittels Silbernitrat der Vereinfachung wegen gleich in einem 250 ccm-Maasskolben vornehmen, nach dem Erkalten mit Wasser auffüllen und den Niederschlag absetzen lassen. Man nimmt 50 ccm der klaren Lösung heraus und titrirt wie angegeben[2]).

Kampher (Laurineenkampher).

$C_{10}H_{16}O$. Molek.-Gew. 152,16.

Kampher kommt in weissen, durchscheinenden, zähen, krystallinischen Massen in den Handel. Aus Alkohol krystallisirt besteht er aus harten hexagonalen Krystallen. Er hat einen eigenthümlichen Ge-

[1]) Ganze Krystalle setzen sich nur unvollständig um.

[2]) Eine titrimetrische Bestimmung des Jodoforms siehe auch Pharm. Zeitg. 1900, 237.

ruch und Geschmack, ist in Wasser schwer löslich[1]), leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Benzol, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff, sowie in fetten und ätherischen Oelen. Sein spec. Gew. ist 0,985—0,996, sein Schmelzpunkt 175° und sein Siedepunkt 204°. Er verbrennt mit leuchtender russender Flamme. In koncentrirter alkoholischer Lösung ist er rechtsdrehend und zwar beträgt sein Rotationsvermögen nach Landolt:[2]) $\alpha_D = +55{,}4$.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Nicht flüchtige Bestandtheile: Erwärmt man 1 g Kampher in offener Schale, so verdampft er vollständig und ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Künstlicher Kampher: Mit gleichen Theilen Chloralhydrat verrieben muss Kampher eine syrupartige Flüssigkeit geben. Künstlicher Kampher wird nach Hirschsohn[3]) mit Chloralhydrat nicht flüssig.

Terpenhydrochlorid: 0,5 g Kampher trägt man in eine geschmolzene Mischung von Kalihydrat und Salpeter ein, glüht schwach und löst die erkaltete Schmelze in Salpetersäure und Wasser zu 50 ccm. Auf Zusatz von Silbernitratlösung darf keine Trübung entstehen.

Kaseïn.

Das Kaseïn, ein Eiweiskörper der Milch, ist ein feines weisses oder gelblichweisses Pulver, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Auf feuchtes blaues Lackmuspapier gestreut, färbt es letzteres roth. In wässerigen Lösungen von ätzenden Alkalien und Erdalkalien, sowie in kohlensauren Alkalien löst es sich und wird durch Säuren wieder aus diesen Lösungen abgeschieden. Durch überschüssiges Alkali wird es in Albuminat verwandelt. Macht man einen künstlichen Verdauungsversuch mit Kaseïn in 0,2%-iger Salzsäure und Pepsin bei etwa 40°, so wird die völlig klare Lösung allmählich trüb, indem sich Nukleïn ausscheidet.

Bestandtheile des Kaseïns nach Scherer[4]) und nach Hammerstein[5]).

---

[1]) Nach Schmidt, Pharm. Chem., 1:1200, nach der Britischen Pharmakopöe 1:700.

[2]) Liebigs Annalen **197**, 335.

[3]) Pharm. Zeitschr. f. Russland 1897, 161.

[4]) Annal. d. Chem. **40**, 41.

[5]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. **7**, 269.

	nach Scherer	nach Hammerstein
Kohlenstoff: . . .	54,02 %	52,96 %
Wasserstoff: . .	7,33 -	7,05 -
Stickstoff: . . .	15,52 -	15,65 -
Schwefel: . . .	0,75 -	0,716 -
Phosphor: . . .	—	0,847 -
Sauerstoff: . . .	22,38 -	22,78 -

Phosphor ist ein Bestandtheil des Kaseïns, während man früher annahm, dass er nur ein Aschebestandtheil sei.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: Verbrennt man 1 g Kaseïn bei Luftzutritt, so darf nur eine Spur von Asche zurückbleiben. Reinstes Kaseïn hat bis 0,5 % Asche, Kaseïn nach Hammerstein bis 1,2 % Asche, technisches Kaseïn bis 6 % Asche und reinstes Pflanzenkaseïn bis 1 % Asche. Diesen Aschegehalt kann man bei der Beurtheilung des Kaseïns für gewöhnlich als Maximum annehmen. Zuweilen kommt Kaseïnnatrium[1]) unter der Bezeichnung Kaseïn in den Handel. Man erkennt dieses leicht an der Löslichkeit in Wasser und einem hohen Aschegehalt (Natriumkarbonat).

Fettgehalt: 10 g Kaseïn schüttelt man mit 100 ccm Aether während einer Stunde öfter gut durch, filtrirt dann durch ein trockenes Filter, das man zur Vermeidung des Aetherverdunstens gut bedeckt hält, in ein trockenes gewogenes Kölbchen 50 ccm ab und verdampft den Aether im Wasserbade. Alsdann trocknet man 2 Stunden lang bei 90—100°. und wiegt. Gutes Kaseïn soll nicht mehr als 0,1 % Fett enthalten. In reinstem Kaseïn fand ich bis 0,07 % in technischem Kaseïn bis 0,09 % und in Pflanzenkaseïn bis 0,01 % Fett.

Freie Säure (Essigsäure): Reinstes Kaseïn sollte keine freie Säure enthalten, was aber in Handelsprodukten oft nicht der Fall ist. Schüttelt man 10 g Kaseïn mit 100 ccm Wasser, so soll das Filtrat nur schwach sauer reagiren. Um sicher zu sein, kann man 50 ccm des Filtrats mit einigen Tropfen Lakmoidlösung versetzen und mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge bis violettblau titriren. Ein gutes Kaseïn verbraucht hierbei nicht mehr als 0,5 ccm $^1/_{10}$ Kalilauge.

Methylalkohol (Holzgeist).

$CH_3 . OH$. Molek.-Gew. 32,04.

Der Methylalkohol ist eine farblose, klare Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht brenzlichem Geruch. Er hat das spec. Gewicht 0,796

[1]) Unter dem Namen „Nutrose“ als Specialität bekannt.

und siedet bei 65°. Er mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser, Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Nicht flüchtige Stoffe: Verdunstet man 30 ccm Methylalkohol auf dem Wasserbade, so darf kein wägbarer Rückstand bleiben.

Freie Säuren: Blaues Lackmuspapier darf durch Methylalkohol nicht geröthet werden.

Aceton: Versetzt man 10 ccm Methylalkohol mit Natronlauge und Jodlösung, so darf auch nach längerem Stehen keine Trübung von Jodoform entstehen. Eine neue Methode zum Nachweis von Spuren von Aceton beschreibt G. Denigès, mittels welcher man durch Anwendung von Merkurisulfat noch 0,003% Aceton nachweisen kann[1]).

Empyreumatische Stoffe: 1 ccm Methylalkohol löst sich ohne Trübung in 10 ccm Wasser. Mischt man 5 ccm Methylalkohol allmählig mit 5 ccm Schwefelsäure, so darf er sich nicht oder nur schwach gelblich färben. Empyreumatische Stoffe lassen sich auch durch den Geruch erkennen, wenn man einige Tropfen Methylalkohol zwischen den Händen verreibt.

Aldehyde: Eine Mischung von Methylalkohol mit konc. Natronlauge muss farblos bleiben.

Aethylalkohol: Erhitzt man Methylalkohol mit Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser und destillirt, so wird das Destillat nach Zusatz von Schwefelsäure und Kaliumpermanganat und zuletzt von Natriumthiosulfat durch verdünnte Fuchsinlösung violett gefärbt, wenn im verwendeten Methylalkohol Aethylalkohol enthalten war[2]).

Permanganatprobe: Versetzt man 10 ccm Methylalkohol mit 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so darf die so erhaltene rosarothe Färbung der Lösung innerhalb 10 Minuten bei 15° nicht vollständig verschwinden.

Wassergehalt: Der Wassergehalt ergiebt sich nach W. Dittmar und Charles A. Fawsitt[3]) aus dem spec. Gewicht nach folgender Tabelle.

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chem. 1899. IX, 7, oder Pharm. Centralh. 1899, 216.

[2]) Compt. rend. 82, 768. Chem.-Ztg. Rep. 1887, 25. Berl. Ber. 1876, 688.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 29, 85.

Spec. Gew. wasserhaltigen Methylalkohols bei 15,56°.

H_2O %	Spec. Gew.	H_2O %	Spec. Gew.	H_2O %	Spec. Gew.	H_2O %	Spec. Gew.	H_2O %	Spec. Gew.
1	0·79876	11	0·82668	21	0·85290	31	0·87714	41	0·90026
2	0·80164	12	0·82938	22	0·85542	32	0·87970	42	0·90289
3	0·80448	13	0·83207	23	0·85793	33	0·88208	43	0·90450
4	0·80731	14	0·83473	24	0·86042	34	0·88443	44	0·90657
5	0·81013	15	0·83738	25	0·86290	35	0·88676	45	0·90863
6	0·81293	16	0·84001	26	0·86535	36	0·88905	46	0·91066
7	0·81572	17	0·84262	27	0·86779	37	0·89133	47	0·91267
8	0·81849	18	0·84521	28	0·87021	38	0·89358	48	0·91465
9	0·82123	19	0·84779	29	0·87262	39	0·89580	49	0·91661
10	0·82396	20	0·85035	30	0·87487	40	0·89798	50	0·91855

Ausser dem chemisch reinen Methylalkohol kommen geringere Sorten in den Handel, die den angegebenen Anforderungen theilweise nicht entsprechen. Ueber den Reinheitsgrad dieser Handelssorten haben sich die Producenten geeinigt und garantiren für folgende Eigenschaften ihres Methylalkoholes:

1. Methylalkohol soll nicht unter 99° nach Tralles (0,7995 spec. Gew.) haben,
2. höchstens 0,7 % Aceton nach der Krämer'schen Methode.
3. Es sollen mindestens 95 % des Methylalkohols innerhalb eines Grades des hunderttheiligen Thermometers überdestilliren.
4. Der Alkohol darf, mit der doppelten Menge 66 %-iger Schwefelsäure versetzt, höchstens eine lichtgelbe Färbung annehmen.
5. 1 ccm einer Lösung von 1 g Kaliumpermanganat im Liter darf durch 5 ccm des Alkohols nicht sofort entfärbt werden.
6. 25 ccm müssen bei einem Zusatz von 1 ccm Bromlösung, wie solche durch die deutsche Zollbehörde bei der Untersuchung des zum Denaturiren bestimmten Holzgeistes vorgeschrieben ist[1]), noch gelb bleiben.
7. Der Alkohol muss, mit einer beliebigen Menge Natronlauge versetzt, farblos bleiben.

Quantitative Bestimmung.

Den Gehalt des Methylalkohols bestimmt man für gewöhnlich, indem man nach Krämer und Grodizki die Menge Jodmethyl bestimmt, die eine gewisse Menge Methylalkohol zu liefern im Stande ist. Zu

[1]) 1 Theil Brom in 80 Theilen 50 %-iger Essigsäure.

diesem Zwecke giebt man in ein kleines etwa 60 ccm fassendes Kölbchen 30 g Zweifachjodphosphor, verbindet das Kölbchen in geeigneter Weise mit einem Rückflusskühler und lässt durch einen Tropftrichter 10 ccm Methylalkohol tropfenweise zufliessen und giebt dann noch 10 ccm einer Lösung von 1 Theil Jod in 1 Theil Jodwasserstoff (spec. Gew. 1,7) zu. Nachdem man die Lösung kurze Zeit digerirt hat, lässt man erkalten, verbindet mit einem Kühler und destillirt im Wasserbade in einem graduirten Cylinder ab, der etwas Wasser enthält. Nach beendigter Destillation spült man die Kühlröhre mit etwas Wasser nach, schüttelt das Destillat gut durch und liest bei 15° die ccm-Anzahl des abgeschiedenen Jodmethyls ab.

Zur quantitativen Bestimmung des Acetons kann man die Jodoformmethode von Lieben[1]) benutzen oder die Phenylhydrazinmethode von H. Stracke[2]) oder die Methode von G. Denigès[3]).

Nach Messinger bringt man 20 ccm Kalilauge (56 g im Liter) und 1 ccm Methylalkohol in eine 250 ccm fassende Glasstöpselflasche, schüttelt um und lässt aus einer Bürette 20—30 ccm $^1/_5$ Jodlösung zufliessen. Hierauf schüttelt man etwa eine halbe Minute bis die Flüssigkeit klar erscheint und giebt dann 20 ccm Salzsäure (1,025 spec. Gew.) und $^1/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung im Ueberschuss zu. Mit $^1/_5$ Jodlösung wird alsdann zurücktitrirt indem man Stärkelösung als Indikator benutzt.

1 Molekül Aceton (58,06) braucht 3 Moleküle Jod (761,1) zur Jodoformbildung[4]).

$$716{,}1 : 58{,}06 = J : A$$

$$J = \text{Jodmenge},\ A = \text{Acetonmenge}$$

$$A = J \cdot \frac{58{,}06}{761{,}1} = 0{,}07628.$$

Man findet also die Acetonmenge (in g ausgedrückt) von 100 ccm Methylalkohol, indem man die gefundene Menge Jod mit 7,628 multiplicirt. Mit Hülfe des spec. Gewichtes des Methylalkohols lässt sich dann der Gehalt in Gewichtsprocente umrechnen.

---

[1]) Siehe bei Aceton und Hintz, Zeitschr. f. analyt. Chem. **27**, 182.

[2]) Monatsh. f. Chem. **12**, 524 oder Zeitschr. f. analyt. Chem. **31**, 573.

[3]) Journ. de Pharm. et de Chem. 1899, IX, 7 oder Pharm. Centralh. 1899, 216.

[4]) $2\ CH_3\,CO\,CH_3 + 12\ KJO = 2\ CH_3\,CO\,CJ_3 + 6\ KOH + 6\ KJ$

$2\ CH_3\,CO\,CJ_3 + 2\ KOH = 2\ CH\,J_3 + 2\ K\,C_2H_3O_2$.

Siehe Berl. Ber. 1888, 3366.

Milchsäure.

Gährungsmilchsäure, $C_3H_6O_3$, Molek.-Gew. 90,06.

Die Milchsäure ist eine klare, farblose oder schwach gelbliche, geruchlose, syrupdicke Flüssigkeit, die sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischt. Sie ist unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die officinelle Milchsäure hat ein spec. Gew. 1,21—1,22 mit einem Gehalt von 75 % reiner Milchsäure und 25 % Wasser. Die chemisch reine Milchsäure ist eine äussert hygroskopische, bei 18° schmelzende Krystallmasse, die unter 12 mm Druck bei 119—120° siedet. Für die Technik kommt hauptsächlich die 75 %-ige Handelswaare in Betracht, wie sie auch zu medicinischen Zwecken Verwendung findet.

Der eigentlich charakteristische Identitätsnachweis der Milchsäure durch die Krystallbildung ihrer Zink- und Calciumsalze ist für gewöhnlich zu umständlich und zeitraubend. Man benutzt daher folgende Probe: Erwärmt man 3 ccm Milchsäure mit 10 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so entwickelt sich ein charakteristischer Geruch nach Aldehyd.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: Bei stärkerem Erhitzen verkohlt die Milchsäure und verbrennt schliesslich unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes, der im höchsten Falle 1 % betragen darf.

Kupfer, Blei, Zink, Eisen: Die 10 %-ige Lösung der Milchsäure in Wasser darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

Calcium: Die mit Ammoniakflüssigkeit übersättigte wässerige Lösung 1 : 10 darf durch Ammoniumoxalatlösung nicht verändert werden.

Schwefelsäure und Chlorverbindungen: Die Lösung 1 : 10 darf weder durch Chlorbaryumlösung noch durch Silbernitratlösung verändert werden.

Buttersäure, Essigsäure: Bei gelindem Erwärmen der Milchsäure darf kein Geruch nach Fettsäuren auftreten.

Weinsäure, Oxalsäure: Werden 5 ccm Milchsäure mit 100 ccm Kalkwasser gemischt, so darf sich diese Mischung nicht trüben.

Citronensäure: Die Mischung mit Kalkwasser darf sich auch beim Erwärmen nicht trüben.

Zucker: Schichtet man in einem Reagensglase vorsichtig 5 ccm Milchsäure über 5 ccm Schwefelsäure, so darf innerhalb $^1/_4$ Stunde keine Braunfärbung der Schwefelsäure eintreten. Die Reaktionstemperatur

soll 15° nicht übersteigen, da sonst auch zuckerfreie Milchsäure die Schwefelsäure braun färbt. Auch mit Fehling'scher Lösung kann man auf Zucker prüfen, wobei eine sehr geringe Ausscheidung von Kupferoxydul ausser Acht gelassen werden kann.

Glycerin: Man erwärmt 5 g Milchsäure mit einem Ueberschuss von Zinkkarbonat und trocknet die Mischung bei 100°. Die Masse wird mit kaltem absoluten Alkohol ausgezogen und der Alkohol auf dem Dampfbade verdunstet, wobei kein süsser Rückstand bleiben darf.

Mannit, Milchzucker, Rohrzucker, Glycerin: Tropft man 1 ccm Milchsäure in 2 ccm Aether[1]), so darf weder vorübergehend noch dauernd eine Trübung entstehen.

Fleischmilchsäure: Die 10%-ige wässerige Lösung der Milchsäure darf durch Kupfersulfatlösung nicht getrübt werden.

Aepfelsäure, Glykolsäure. Die 10%-ige Lösung der Milchsäure darf durch Bleiessig nicht getrübt werden[2]).

Quantitative Bestimmung.

Zur quantitativen Bestimmung löst man 10 g Milchsäure mit Wasser zu 100 ccm und titrirt davon 10 ccm unter Zugabe von Phenolphtaleïn heiss mit Normal-Kalilauge. 1 ccm Kalilauge entspricht 0,0906 g Milchsäure. Bei 75%-iger Säure müssen für 10 ccm obiger Lösung 8,3 ccm Kalilauge verbraucht werden.

Nach Ulzer und Seidel[3]) kann man folgendermaassen verfahren:

Man löst 10 g Milchsäure mit Wasser zum Liter. 100 ccm dieser Lösung werden mit soviel koncentrirter Kalilauge versetzt, dass die Lösung 3 g Aetzkali enthält und dann unter Umschütteln solange 5%-ige Kaliumpermanganatlösung zugegeben, bis die anfangs grüne Lösung in violett übergeht. Dann erhitzt man zum Sieden, wobei die Lösung violett bleiben muss und giebt nach dem Abkühlen Wasserstoffsuperoxyd bis zur Entfärbung zu. Dann kocht man noch einmal auf, filtrirt, wäscht aus und fällt die gebildete Oxalsäure nach dem Ansäuern mit Essigsäure als Calciumoxalat. Das Calciumoxalat führt man durch Glühen in Calciumoxyd über und wiegt. Aus der gefundenen Menge Calciumoxyd lässt sich dann die entsprechende Menge Oxalsäure oder Milchsäure berechnen.

---

[1]) Pharm. Centr.-H. 1892, 676.

[2]) Die Abwesenheit von Schwefelsäure vorausgesetzt.

[3]) Chem.-Ztg. 1897, 204.

Morphin.

$C_{17}H_{19}NO_3 . H_2O$. Molek.-Gew. 303,25.

Morphin besteht aus farblosen Nadeln oder Prismen, die bei 110 bis 120° ihr Krystallwasser verlieren und dann bei etwa 230° schmelzen. Es löst sich schwer in Wasser (etwa in 5000 Theilen) und dreht das polarisirte Licht nach links; es löst sich ferner in 100 Theilen 90 %-igen Alkohol, in 50 Theilen absoluten Alkohol, in 100 Theilen Chloroform und in 1200 Theilen Aether. Fast unlöslich ist es in Benzol.

Prüfung wie bei Morphinhydrochlorid.

Morphinhydrochlorid. $C_{17}H_{19}NO_3 . HCl . 3H_2O$. Molek.-Gew. 375,75. Morphinhydrochlorid bildet weisse, seidenglänzende, nicht verwitternde Nadeln, die im Handel gewöhnlich zu Würfeln gepresst vorkommen. Es löst sich in 25 Theilen Wasser und in 50 Theilen 90 %-igem Alkohol.

Die kaltgesättigte Lösung wird durch koncentirte Salzsäure theilweise gefällt. Erhitzt man einige Kryställchen mit 5 Tropfen Schwefelsäure im Wasserbade $^1/_4$ Stunde lang und lässt dann erkalten, so tritt auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure eine intensiv rothe Färbung auf. Ein Gemisch von 0,1 g Morphinhydrochlorid und 0,4 g Rohrzucker in Schwefelsäure eingetragen färbt letztere roth, durch Bromwasser wird diese Färbung noch intensiver. Beim Befeuchten mit Salpetersäure wird Morphinhydrochlorid roth gefärbt. Eine Lösung von Morphinhydrochlorid in Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wismuthsubnitrat braun gefärbt.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Verunreinigungen: 0,3 g Morphinhydrochlorid verbrennt beim Erhitzen ohne einen wägbaren Rückstand zu hinterlassen.

Anmerkung: Beim Verbrennen des Morphins bleibt immer ein scheinbar nicht unbedeutender Rückstand, allein man kann sich durch Wägen desselben überzeugen, dass er ganz minimal ist und als unwägbar bezeichnet werden kann.

Freie Salzsäure: Die wässerige Lösung reagire neutral.

Zucker und organische Verunreinigungen: In Schwefelsäure muss Morphinhydrochlorid ohne Färbung oder doch nur mit schwacher Rosafärbung löslich sein.

Fremde Alkaloide: 5 ccm der wässerigen Lösung (1 : 30) geben auf Zusatz von einem Tropfen Kaliumkarbonatlösung (1 : 3) sofort oder nach einigen Sekunden eine rein weisse krystallinische Ausscheidung, die auch bei der Berührung mit Luft keine Färbung erleidet und mit

Chloroform geschüttelt, letzteres nicht roth färbt[1]). In 5 ccm der wässerigen Lösung (1 : 30) soll auf Zusatz von einem Tropfen Ammoniakflüssigkeit alsbald ein rein weisser krystallinischer Niederschlag entstehen, der sich ohne Färbung, leicht in Natronlauge, schwieriger in Ammoniakflüssigkeit oder Kalkwasser löst. Wird die mit Natronlauge bewirkte Lösung mit Aether ausgeschüttelt, so darf nach dem Verdunsten des abgehobenen klaren Aethers kein wägbarer Rückstand bleiben[2]).

Wassergehalt: Trocknet man 1 g Morphinhydrochlorid bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so muss mindestens 0,856 g Rückstand bleiben[3]).

α-Naphtol.

$C_{10}H_7OH$. Molek.-Gew. 144,08.

α-Naphtol besteht aus farblosen, phenolartig riechenden Nadeln, die bei 95° schmelzen und bei etwa 280° sieden. Es löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

1. Die wässerige Lösung des α-Naphtols wird durch Chlorkalklösung violett gefärbt.
2. Die wässerige Lösung zeigt mit Ammoniakflüssigkeit eine blaue Fluorescenz.
3. Die alkoholische Lösung (1 + 5) wird durch Eisenchlorid violett gefärbt; diese Färbung verschwindet nach einigem Stehen.
4. Schmilzt man 0,5 g α-Naphtol mit 12 g Chloralhydrat 10 Minuten lang im siedenden Wasserbade, so nimmt die Masse eine rothe Farbe an und löst sich in Alkohol mit rother Farbe.
5. Löst man 0,1 g Vanillin in 2 ccm Schwefelsäure und setzt dann 0,1 g α-Naphtol zu, so entsteht nach einigem Schütteln eine sehr beständige, rothe Färbung.

Anmerkung: Farbenreaktionen und Unterscheidungsreaktionen von α- und β-Naphtol sind in der Litteratur zahlreich angegeben: z. B. Zeitschr. f. anal. Chem. **24**, 601, **30**, 488, 717, **31**, 330, **32**, 235, **34**, 228, **36**, 518, **35**, 604; Pharm. Centr.-H. **34**, 621.

Prüfung auf Verunreinigungen und quantitative Bestimmung wie bei β-Naphtol.

---

[1]) Apomorphin.

[2]) Ein Rückstand besteht eventuell aus Narkotin.

[3]) 3 Molekülen Krystallwasser entsprechend.

β-Naphtol.

$C_{10}H_7OH$. Molek.-Gew. 144,08.

β-Naphtol besteht aus farblosen, glänzenden, fast geruchlosen rhombischen Blättchen, die bei 122—123° schmelzen und etwa bei 290° sieden.

1. Die wässerige Lösung des β-Naphtols wird durch Chlorkalklösung gelb gefärbt; im geringen Ueberschuss des Reagens verschwindet diese Färbung.
2. Die wässerige Lösung zeigt mit Ammoniakflüssigkeit eine violette Fluorescenz.
3. Die alkoholische Lösung (1 + 5) wird durch Eisenchlorid beständig grün gefärbt.
4. Schmilzt man 0,5 g β-Naphtol mit 12 g Chloralhydrat 10 Minuten lang im siedenden Wasserbade, so nimmt die Masse eine tiefblaue Farbe an und löst sich in Alkohol mit blauer Farbe.
5. Löst man 0,1 g Vanillin in 2 ccm Schwefelsäure und setzt dann 0,1 g β-Naphtol zu, so entsteht eine chlorophyllgrüne Lösung.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 0,5 g β-Naphtol darf beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

α-Naphtol: Löst man 1 g β-Naphtol in 100 ccm siedendem Wasser, so darf die nach dem Erkaltem filtrirte Lösung durch überschüssige Chlorkalklösung nicht violett gefärbt werden.

Naphtalin: 1 g β-Naphtol muss sich ohne Rückstand in 50 ccm Ammoniakflüssigkeit (spec. Gew. 0,96) auflösen.

Fremde Verunreinigungen: Die obige ammoniakalische Lösung darf nur blassgelb sein, nicht aber bräunlich gefärbt.

Organische Säuren: Schüttelt man 1 g β-Naphtol mit 100 ccm Wasser, so darf das Filtrat blaues Lackmuspapier nicht röthen.

Quantitative Bestimmung.

Eine quantitative Bestimmung der Naphtole beschreibt F. W. Küster, nach dessen Angaben man jodometrisch oder mit Hülfe von Pikrinsäure alkalimetrisch verfahren kann. Die Beschreibung dieser Methoden ist zu weitläufig, weshalb auf die Originalabhandlungen Berl. Ber. **27**, 1101 und 1905 verwiesen werden muss.

Oxalsäure.

$C_2H_2O_4 . 2H_2O$. Molek.-Gew. 126,06.

Oxalsäure besteht aus farblosen, monoklinen Krystallen, die nicht verwittert aussehen dürfen. Sie löst sich in 10 Theilen Wasser von 15°, in etwa 3 Theilen siedendem Wasser, in 2,5 Theilen Alkohol von 15° und 1,8 Theilen siedendem Alkohol und in etwa 100 Theilen Aether. Erhitzt man Oxalsäure mit Schwefelsäure, so entwickelt sich Kohlenoxyd (brennbar) und Kohlensäure (trübt Kalk- oder Barytwasser). Die mit Ammoniakflüssigkeit übersättigte wässerige Lösung giebt mit Chlorcalcium einen weissen in Essigsäure unlöslichen, in Salzsäure löslichen Niederschlag.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 3 g Oxalsäure dürfen beim Glühen keinen wägbaren Rückstand geben.

Ammoniumverbindungen: Erwärmt man 5 g Oxalsäure in einem Becherglase mit überschüssiger Natronlauge, so dürfen keine Kurkumapapier braunfärbende Dämpfe von Ammoniak auftreten. Die kaltgesättigte wässerige Lösung mit Aetzkali übersättigt, darf durch Nesslers Reagens nicht gelb oder braun gefärbt werden. 0,5 g Oxalsäure müssen sich beim Schütteln mit 100 ccm Aether vollständig klar und ohne den geringsten Rückstand auflösen.

Kupfer, Blei, Eisen: Die wässerige Lösung (1 : 10) sei vollkommen klar und werde weder durch überschüssige Ammoniakflüssigkeit noch auf weiteren Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser verändert.

Schwefelsäure: Die Lösung (5 : 100) darf nach Zusatz von etwas Salzsäure und Chlorbaryumlösung innerhalb einiger Stunden in der Wärme keine Trübung oder Ausscheidung wahrnehmen lassen.

Salpetersäure: Schichtet man 10%-ige Oxalsäurelösung über eine Lösung von Diphenylamin in Schwefelsäure, so darf an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten kein violetter Ring entstehen.

Quantitative Bestimmung.

5 g Oxalsäure löst man in Wasser zu 100 ccm und titrirt davon 20 ccm mit Normal-Natronlauge und Phenolphtaleïn. 1 g chemisch reine Oxalsäure verbraucht 15,85 ccm Natronlauge, 1 ccm Natronlauge entspricht 0,06303 g Oxalsäure.

1 g Oxalsäure löst man in 250 ccm Wasser und titrit davon 50 ccm nach Erwärmen auf etwa 60° und Zugabe von Schwefelsäure mit $^1/_{10}$ Normal-Permanganatlösung. Da 1 g Kaliumpermanganat 1,9927 g

Oxalsäure entspricht, so ist 1 ccm $^1/_{10}$ Permanganatlösung = 0,031515 g Oxalsäure.

Spec. Gewicht wässeriger Oxalsäurelösungen: Zeitschr. f. analyt. Chem. **27**, 305.

Gasvolumetrische Bestimmung der Oxalsäure: Zeitschr. f. analyt. Chem. **32**, 144.

Paraldehyd.

$(CH_3COH)_3$. Molek.-Gew. 132,12.

Paraldehyd ist eine klare, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem nicht stechendem Geruch. Es hat das spec. Gew. 0,998 (das Deutsche Arzneibuch verlangt 0,995—0,998), siedet bei 123—125 °, erstarrt unter 10 ° und schmilzt bei 10,5 °. Nach Squire[1]) ist der Schmelzpunkt des absolut reinen Paraldehyds 11,7 °. Paraldehyd löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Petroläther; in Wasser 1 : 10. Die kaltgesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 20 ccm Paraldehyd müssen beim Erhitzen ohne Rückstand flüchtig sein.

Salzsäure und Schwefelsäure: Die wässerige Lösung (1 : 10) darf nach dem Ansäuern mit Salpetersäure weder durch Silbernitratlösung noch durch Baryumnitratlösung verändert werden.

Essigsäure und Baldriansäure: Man löst 10 ccm Paraldehyd in 50 ccm Alkohol und giebt Phenolphtaleïn zu; bis zum Eintritt der Rosafärbung dürfen nicht mehr als 3 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge verbraucht werden.

Alkohol: Ein Gehalt an Alkohol ergiebt sich aus einem zu niedrigen spec. Gewichte, Schmelzpunkt und Siedepunkt. Schüttelt man 20 ccm Paraldehyd mit 20 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung, so darf letztere an Volumen nicht zunehmen.

Wasser: In der 10fachen Menge Benzol muss sich Paraldehyd vollständig klar auflösen.

Aldehyd: Schüttelt man 10 ccm Paraldehyd mit 10 ccm Kalilauge, so darf sich letztere nicht gelb färben oder doch nur sehr schwach.

Valeraldehyd: Lässt man 10 ccm Paraldehyd auf dem Wasserbade verdunsten, so darf kein unangenehm riechender Rückstand bleiben.

Amylalkohol: Die wässerige Lösung (1 : 10) muss vollkommen klar sein und darf keine ölige Tropfen enthalten.

---

[1]) Chemist and Druggist 1890, 852.

Phenacetin.

$C_6H_4 . O\,C_2^1H_5 . NH . C^4O . CH_3$. Molek.-Gew. 199,17.

Phenacetin bildet farblose, geruch- und geschmacklose Krystallblättchen, die bei 135° schmelzen. Es löst sich in 1400 Theilen Wasser von 15° und in 70 Theilen siedendem Wasser und in 16 Theilen Alkohol.

Kocht man 1 g Phenacetin mit 10 ccm Salzsäure etwa eine Minute lang, verdünnt mit 100 ccm Wasser, lässt erkalten und filtrirt, so wird das Filtrat auf Zusatz von 1—2 ccm Chromsäurelösung (3 : 100) allmählich intensiv roth gefärbt.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 0,5 g Phenacetin dürfen beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Organische Verunreinigungen: 0,5 g Phenacetin müssen sich in 10 ccm Schwefelsäure ohne Braunfärbung oder Verkohlung lösen.

Acetanilid: Eine eventuelle Verunreinigung mit Acetanilid ergiebt sich aus dem Schmelzpunkt.

Phenol: Löst man 0,1 g Phenacetin in 10 ccm heissem Wasser, lässt erkalten und filtrirt, so darf im Filtrat durch überschüssiges Bromwasser keine Trübung hervorgerufen werden.

Freie Säuren oder Basen: Eine 5 %-ige alkoholische Lösung von Phenacetin muss ohne Einwirkung sein auf rothes und blaues Lackmuspapier.

Para-Phenetidin: 1 g Phenacetin trägt man in 5 g geschmolzenes Chloralhydrat ein, wobei eine klare und farblose Lösung entstehen muss. Dabei darf die Lösung nicht länger als 2—3 Minuten im Dampfbade erhitzt werden, sonst färbt sich auch reines Phenacetin rosenroth. In Anwesenheit von p-Phenetidin färbt sich die Schmelze violett[1]).

0,5 g Phenacetin werden unter Erwärmen in 2 ccm Alkohol gelöst und der Lösung 5 ccm Jodjodkalilösung (0,05 Jod : 1000) zugefügt. Das durch ausgeschiedenes Phenacetin erstarrte Gemisch erhitzt man zum Sieden bis Lösung erfolgt. Bei Gegenwart von Spuren p. Phenetidin wird die Lösung rosaroth. Die Färbung wird deutlicher, wenn sich das Phenacetin wieder abgeschieden hat[2]).

Ortho- und Diamidoverbindungen: Eine Prüfung auf Verunreinigung mit genannten Stoffen ist für gewöhnlich nicht nöthig, da die Handelswaare fast immer davon frei ist. Eine diesbezügliche Prüfungsvorschrift findet sich in Pharm. Centralh. **31**, 65 und **32**, 313.

---

[1]) Reuter, Pharm. Zeitg. **36**, 185, dazu siehe Pharm. Centralh. **32**, 313.

[2]) Goldmann, Pharm Zeitg. **36**, 208.

Phtalsäure.

Phtalsäure: $C_6H_4<\overset{COOH^{(1)}}{COOH^{(2)}}$ Molek.-Gew. 166,06 besteht aus farblosen bei 213° schmelzenden Blättchen oder Prismen, löslich in 200 Theilen Wasser, 10 Theilen Alkohol, 145 Theilen Aether, in Chloroform in Spuren; unlöslich in Benzol und Petroläther.

Phtalsäureanhydrid: $C_6H_4<\overset{CO}{CO}>O$. Molek.-Gew. 148,04, besteht aus langen, farblosen Nadeln, die bei 128° schmelzen und in heissem Wasser unter Bildung von Orthophtalsäure, ferner in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, schwer in Petroläther löslich sind.

Die verdünnte, wässerige Lösung der Phtalsäure giebt mit Bleiacetat einen weissen Niederschlag, der sich schwer in überschüssiger Essigsäure, leicht in Salpetersäure auflöst[1]). Schmilzt man etwas Phtalsäureanhydrit mit Resorcin in einem Reagensglase und löst nach dem Erkalten die braune Schmelze in etwas Alkali und viel Wasser, so erhält man eine stark fluorescirende Flüssigkeit.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 1 g Phtalsäure darf beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Salzsäure: Eine Lösung von 1 g Phtalsäure in 25 ccm siedendem Wasser darf durch Silbernitratlösung nur schwach opalisirend getrübt werden.

Chlorverbindungen: 0,5 g Phtalsäure mischt man mit 1 g chlorfreiem Calciumkarbonat, befeuchtet mit Wasser, trocknet und glüht. Wird der Glührückstand in Salpetersäure und Wasser zu 20 ccm gelöst, so darf diese Lösung durch Silbernitrat nur schwach opalisirend getrübt werden.

Benzoësäure: 1 g Phtalsäure schüttelt man mit 20 ccm Benzol und filtrirt. Beim Verdunsten des letzteren darf kein Rückstand bleiben. Da das Anhydrid in Benzol löslich ist, muss es erst durch Lösen in heissem Wasser, Eindampfen und Trocknen bei 100° in die Orthosäure verwandelt werden.

Anmerkung: m-Phtalsäure (Isophtalsäure) bildet lange feine Nadeln, die über 300° schmelzen und sich in etwa 4000 Theilen Wasser, leichter in Alkohol lösen. In Benzol, Chloroform und Petroläther ist sie unlöslöslich.

---

[1]) Diese Reaktion gelingt noch in einer Verdünnung von 1 g Phtalsäure zu 10 000 H_2O.

p-Phtalsäure (Paraphtalsäure) bildet kleine nadelförmige Krystalle, die beim Erhitzen sublimiren ohne vorher zu schmelzen. Sie sind unlöslich in Benzol und Petroläther, fast unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform. Für gewöhnlich versteht man unter Phtalsäure das Anhydrid der Orthosäure. Meta- und Para-Säure bilden kein Anhydrid.

Quantitative Bestimmungen.

Man löst 1 g Phtalsäure oder Anhydrid in 20 ccm Normal-Natronlauge und 20 ccm Wasser und titrirt mit Normalsalzsäure. 1 ccm der zur Neutralisation verbrauchten Normal-Natronlauge entspricht 0,08303 g Phtalsäure oder 0,07402 g Phtalsäureanhydrid.

Pyrogallol.

$C_6H_3 . \overset{1}{O}H . \overset{2}{O}H . \overset{3}{O}H$. Molek.-Gew. 126,06.

Pyrogallol besteht aus farblosen, glänzenden Nadeln oder Blättchen, die bei 131° schmelzen[1]). Es löst sich in 1,7 Theilen Wasser in 1 Theil Alkohol und 1,2 Theilen Aether, schwer in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die wässerige Lösung reagirt sauer. Die wässerige Lösung wird durch frisch bereitete Ferrosulfatlösung blau, durch Eisenchlorid braunroth gefärbt, durch Silbernitratlösung geschwärzt[2]).

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 1 g Pyrogallol muss sich beim Erhitzen ohne Hinterlassung eines wägbaren Rückstandes verflüchtigen.

Gallussäure: 2 g Pyrogallol müssen sich vollkommen klar in 5 ccm Aether (spec. Gew. 0,72) auflösen. 0,1% Gallussäure lassen sich so noch deutlich nachweisen, indem eine trübe Lösung entsteht oder ein geringer krystallinischer Rückstand ungelöst bleibt.

Resorcin.

$C_6H_4 . \overset{1}{O}H . \overset{3}{O}H$. Molek.-Gew. 110,06.

Resorcin kommt als krystallisirtes oder sublimirtes Präparat in den Handel. Es besteht aus farblosen Tafeln oder Prismen, die einen schwachen eigenartigen Geruch besitzen. Es schmilzt bei 110—111°[3])

[1]) Pharm. Centralh. **38**, 794 und Pharm. Zeitg. 1897, 779.

[2]) Identitäs- und Farbenreaktionen: Pharm. Centralh. **38**, 675, **39**, 798. Zeitschr. f. analyt. Chem. **24**, 601, **27**, 391, **28**, 252. Chem. Centralbl. 1898, II, 1282.

[3]) Calderon giebt 119°, E. Schmidt 118°, die United Staates Pharmacopoe 110—119° an. Nach meiner Erfahrung schmilzt reines Resorcin gleichviel ob krystallisirt oder sublimirt auch nach tagelangem Trocknen über Schwefelsäure bei 110—111°.

und siedet bei 276°. Es löst sich in 1 Theil Wasser, 0,75 Theilen Alkohol (90%), leicht in Aether und Glycerin, schwer in Benzol, Chloroform, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Die wässerige Lösung des Resorcins reagirt sauer. Erwärmt man 0,1 g Resorcin vorsichtig mit 0,2 g Weinsäure und 20 Tropfen Schwefelsäure, so entsteht eine intensiv karminrothe Lösung[1]). Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violett. Die wässerige Lösung wird durch Bleiessig nicht aber durch Bleiacetat gefällt.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 0,5 g Resorcin ist beim Erhitzen flüchtig, ohne einen wägbaren Rückstand zu hinterlassen.

Freie Säuren: Da Resorcin an und für sich sauer reagirt, so ist eine Prüfung mit Lackmuspapier, wie sie bisher üblich und auch vom Deutschen Arzneibuch vorgeschrieben war, zwecklos; grössere Mengen von Säure z. B. Salicylsäure wird man deshalb am besten durch Titration mit Normalalkali feststellen. Löst man 1 g Resorcin in 10 ccm Alkohol und giebt einige Tropfen Lackmoidlösung zu, so erhält man eine rothgefärbte Lösung, die mit 1—2 Tropfen (0,1 ccm) Normal-Natronlauge violettblau gefärbt werden muss.

Dioxyresorcin: Diese Verunreinigung kommt nur im sublimirten Resorcin vor. 1 g Resorcin muss sich in 20 ccm Wasser vollkommen klar auflösen oder doch nur einen minimalen unlöslichen Rückstand geben, der sich auf Zusatz von Alkohol vollständig löst.

Phenol: Die wässerige Lösung 1 : 20 darf beim Kochen keinen Phenolgeruch aufweisen.

Saccharin.

$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH$. Molek.-Gew. 183, 15.

Das reine Saccharin[2]) kommt als ein weisses, geruchloses Krystallpulver in den Handel. Es schmilzt bei 224°[3]). Saccharin löst sich in Wasser 1 : 400, in Alkohol 1 : 30, in Benzol 1 : 1900 und in Aether 1 : 120, sowie leicht in Ammoniakflüssigkeit, ätzenden und kohlensauren

[1]) Farbenreaktionen: Chem. Centralbl. 1898, II, 1282 oder Pharm. Centralbl. **39**, 798.

[2]) o.Benzoësäuresulfinid ist eine starke Säure, die Acetate zerlegt und gut charakterisirte Salze bildet. Das Natriumsalz, das sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol löst, wird von der Firma Heyden unter dem Namen Crystallose in den Handel gebracht. Andere Handelsnamen: Pharm. Centr. H. **37**, 195.

[3]) Die Britische Pharmakopöe verlangt von dem Gluside benannten Saccharin den Schp. 218, 8—220°, die Oesterr. Pharmacop. verlangt 219—220.

Alkalien. Aus Wasser krystallisirt es in rhombischen Blättchen, aus Alkohol oder Essigsäure in dicken Prismen, aus Aceton in monoklinen Krystallen, aus Aether in hexagonalen Täfelchen. Es sublimirt in dreiseitigen Tafeln.

Dampft man Saccharin mit Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockne ein, giebt dann in der Wärme einige Tropfen Wasser oder 50%-igen Alkohol und ein Stückchen Aetzkali zu, so fliessen beim Neigen der Schale blaue nnd rothe Streifen vom Kali herab.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: Beim Verbrennen darf kein grösserer Rückstand hinterbleiben. Reines Saccharin hat nur sehr geringe Mengen Asche. Langbein[1]) fand bei der Marke Heyden 0,098%, Fahlberg 0,06%, Bayer 1,63% und Monnet 0,04% Asche.

Fremde organische Stoffe: Saccharin darf beim Erhitzen nicht verkohlen und soll sich in der 20-fachen Menge Schwefelsäure höchstens mit weingelber Farbe lösen.

Chlorbenzoësäure: 0,5 g Saccharin mischt man unter Befeuchten mit Wasser mit 1 g chlorfreiem Calciumkarbonat, trocknet das Gemisch und glüht.

Den Glührückstand löst man in Wasser und Salpetersäure zu 20 ccm und versetzt mit Silbernitratlösung: es darf keine Trübung von Chlorsilber entstehen.

Parasulfaminbenzoësäure: 1 g Saccharin schüttelt man bei 15° mit 70—80 g Aether einige Minuten lang, sammelt den ungelösten Rückstand auf einem kleinen Filter und trocknet bei 100°. Der Rückstand darf nicht höher schmelzen als 224°. Parasäure schmilzt bei 280—283° und erhöht gegebenen Falls den Schmelzpunkt, da sie in Aether fast unlöslich ist und durch das Schütteln mit Aether, welcher fast alles Saccharin löst, im rückständigen Saccharin angereichert wird.

Benzoësäure und Salicylsäure: 1 g Saccharin kocht man mit 20 ccm Wasser, lässt erkalten und filtrirt. Das Filtrat darf durch Eisenchlorid weder getrübt noch violett gefärbt werden.

Mannit: 0,5 g Saccharin löst man in 10 ccm Wasser und 5 ccm Natriumkarbonatlösung (1 : 5), setzt 10 ccm Kupfersulfat (1 : 10) zu, schüttelt um und filtrirt nach einigen Minuten. Zum Filtrat, gleichviel ob darin eine nachträgliche Trübung entsteht oder nicht, giebt man 5 ccm Natronlauge und erhitzt zum Sieden. Es muss ein brauner Niederschlag entstehen und eine farblose Lösung. Eine blaue Lösung zeigt eventuell Mannit an.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 494.

Quantitative Bestimmung.

Da Saccharin von verschiedenem Sulfinidgehalte im Handel sich befindet[1]), so wäre es am richtigsten, den Gehalt desselben durch quantitative Bestimmung festzustellen. Man richtet sich im Handel aber immer noch nach der Süsskraft, einer Bestimmung von nur zweifelhaftem Werthe, da die Empfindung eines mehr oder weniger süssen Geschmackes individuell ist oder sein kann. Da aber die Süsskraft vom Gehalte an reinem Sulfinid abhängig ist und durch den Gehalt von Parasäure und anderen Bestandtheilen, welche nicht süss sondern unangenehm schmecken, beeinträchtigt wird, so wird man zuweilen in die Lage kommen, sich durch quantitative Bestimmung über die Reinheit des Präparates zu orientiren, wenn die oben angegebenen Prüfungen nicht genügend Aufschluss geben sollten. Nach Hefelmann[2]) verfährt man, wie folgt:

Man erhitzt 10 g Saccharin mit 100 ccm 73%-iger Schwefelsäure unter häufigem Umschwenken 4—5 Stunden lang im siedenden Wasserbade.[3]) Hierauf verdünnt man die Mischung mit einem gleichen Volum Wasser, lässt erkalten, giebt ein Kryställchen reine Parasäure zu und lässt 12 Stunden lang stehen. Die Parasäure scheidet sich hierbei quantitativ aus (bei sehr geringen Mengen erst nach 2—3 Tagen), wird in einem Gooch'schen Tiegel mit doppeltem Siebboden und Asbesteinlage gesammelt, mit kleinen Mengen kalten Wassers bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion ausgewaschen und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Gewicht der erhaltenen Parasäure fällt etwas niedriger aus als den Thatsachen entspricht, da sie in Wasser, wenn auch nur sehr wenig, löslich ist. Der Fehler ist aber so gering, dass man ihn für gewöhnlich vernachlässigen kann. Die so erhaltene Parasäure soll zwischen 270—280° schmelzen.

Das Filtrat der Parasäure verdünnt man mit Wasser im Maasskolben auf 500 ccm, nimmt davon 50 ccm und destillirt nach Ueber-

---

[1]) Nach Hefelmann, Pharm. Central H. **36**, 223, hat das reinste Handelsprodukt, das Sulfinid. absolut. Heyden 99,75% Sulfinid, 0,14% Feuchtigkeit und 0,06% Asche.

[2]) Pharm. Centr.-H. **35**, 105. Dazu Grünhut, Z. f. analyt. Chem. **36**, 534.

[3]) Saccharin wird hierbei vollständig in o.Sulfobenzoësaures Ammon übergeführt, während die Parasäure so gut wie nicht verändert wird. Die Umsetzung geht in 2 Phasen vor sich:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CO\,O\,H\\SO_2\,NH_2\end{matrix}$$ o.Sulfaminbenzoësäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\,O\,H\\SO_2\,NH_2\end{matrix} + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CO\,O\,H\\SO_3\,NH_4\end{matrix}$$ o.Sulfobenzoësaures Ammon.

sättigen mit gebrannter Magnesia das Ammoniak in $^1/_2$-Normal-Schwefelsäure über. Durch Zurücktitriren mit $^1/_2$-Normal-Kalilauge erhält man die vom Ammoniak verbrauchte Menge Säure und kann daraus den Saccharinstickstoff berechnen. 1% Ammoniakstickstoff entspricht 13,04% Saccharin. Den Gesammtstickstoff bestimmt man, indem man 1 g Saccharin mit 25 ccm concentr. Schwefelsäure und 0,5 g Quecksilber im Kjeldahl'schen Kolben 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt, die Mischung in einem Literkolben auf 250 ccm verdünnt und nach Zugabe von überschüssiger (N.-freier) Natron- oder Kalilauge und etwa 3 g (N.-freiem) Zinkstaub das Ammoniak durch einstündiges Kochen überdestillirt und in 20 ccm $^1/_2$-Normal-Schwefelsäure auffängt. Aus der Differenz, welche die beiden angegebenen Stickstoffbestimmungen ergeben, lässt sich der Gehalt an Parasäure feststellen[1]). Grünhut macht darauf aufmerksam, dass manche Saccharinsorten geringe Mengen Ammoniumverbindungen (er fand bis zu 0,046% Ammoniakstickstoff) enthalten und dass in solchen Fällen dieser Umstand in Rechnung zu bringen ist, indem man die Ammonverbindungen im nicht aufgeschlossenen Saccharin quantitativ bestimmt.

H. Langbein[2]) hat gefunden und durch Versuche bestätigt, dass sich der Gehalt von Parasäure im Saccharin leicht durch die Verbrennungswärme bestimmen lässt. Die Resultate dieser Methode sind sehr gute. Hierauf soll an dieser Stelle nur verwiesen werden.

Salicylsäure.

$C_6H_4\overset{1}{.}OH\overset{2}{.}COOH$. Molek.-Gew. 138,06.

Salicylsäure kommt in weissen, geruchlosen Nadeln oder als Pulver in den Handel. Sie schmilzt bei 156,5—157°, löst sich in etwa 445 Theilen Wasser von 15°, in 15 Theilen siedendem Wasser, in 2 Theilen Alkohol oder Aether, leicht in Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Auch in verschiedenen Salzlösungen ist sie löslich wie z. B. in Ammoniumacetat, Ammoniumcitrat, Natriumphosphat, Borax etc. ferner in ätzenden und kohlensauren Alkalien und in Ammoniakflüssigkeit.

Die wässerige Lösung der Salicylsäure wird durch Eisenchlorid dauernd violett gefärbt, durch Kupfersulfat grün gefärbt. Freie Mineralsäuren oder Alkalien verhindern oder beeinträchtigen diese Farbenreaktion[3]).

[1]) Hefelmann, Pharm. Ztg. **41**, 379.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 494.

[3]) Identitätsreaktionen: Millon, Pharm. Centr. H. **37**, 448. Schultz, Pharm. Centr. H. **37**, 455. Unterscheidungsreaktion von Phenol und Resorcin: Zeitschr. f. anal. Chem. **28**. 712.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: Beim Erhitzen muss Salicylsäure bis auf einen sehr geringen Rückstand flüchtig sein; der Glührückstand darf nicht mehr als 0,6% betragen.

Salzsäure: Die alkoholische Lösung 1 : 10 darf nach Zusatz von Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

Fremde organische Stoffe: Salicylsäure darf beim Erhitzen nicht verkohlen. 1 g Salicylsäure muss sich in 5 ccm Schwefelsäure ohne Färbung auflösen. Löst man 0,5 g in absolutem Alkohol, so muss nach dem Verdunsten des Letzteren eine vollkommen farblose Krystallmasse hinterbleiben. Die gebildeten Krystalle dürfen an den Spitzen nicht gelb gefärbt sein.

Phenol und Salol: 5 g Salicylsäure löst man in 100 ccm Natriumkarbonatlösung (1 : 5), wobei in Abwesenheit von Salol eine völlig klare Lösung entstehen muss. Diese Lösung schüttelt man mit 30 ccm Aether aus. Die abgehobene Aetherschicht wird nochmals mit 30 ccm Wasser ausgeschüttelt und dann auf einem Uhrglase ohne Anwendung von Wärme verdunstet. Der eventuell verbleibende Rückstand darf nicht nach Phenol riechen. Er wird in einigen Tropfen Alkohol gelöst und zum langsamen Verdunsten bei Seite gestellt, wobei Salol auskrystallisirt, das an seinem Schmelzpunkt 42—43° erkannt werden kann.

Anmerkung: Bei folgenden eventuell vorkommenden Verunreinigungen der Salicylsäure wird wegen der Ausführlichkeit der Untersuchungsmethoden auf die Originalabhandlungen verwiesen:

Kresotinsäuren, p-Oxybenzoësäure, Oxyphtalsäure: Zeitschr. f. anal. Chem. **29**, 476 oder Pharm. Ztg. **34**, 327.

Homologe der Salicylsäure: Pharm. Centr. H **29**, 635.

Verunreinigungen der für physiologische Zwecke verwendeten Salicylsäure: Pharm. Centr. H. **32**, 92.

Quantitative Bestimmung.

Man löst 1 g bei 50—60° getrockneter Salicylsäure mit 90%-igem Alkohol zu 100 ccm. Davon titrirt man 10 ccm unter Zugabe von Phenolphtaleïn mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge bis zur Rosafärbung. 1 ccm $^1/_{10}$ Kalilauge entspricht 0,013806 g Salicylsäure, oder 1 g Salicylsäure verbraucht 72,4 ccm $^1/_{10}$ Kalilauge. Kleine Differenzen bei der Titration sind, wenn die qualitative Untersuchung auf Anwesenheit von unorganischen Stoffen, von Phenol und Salol negativ ausgefallen ist, auf einen Gehalt von homologen Säuren oder Kresotinsäuren zurückzuführen, auf welche in diesem Falle eigens zu prüfen ist.

Nach Messinger und Vortmann lässt sich die Salicylsäure auch jodometrisch bestimmen und zwar auch in Anwesenheit von Benzoësäure. Berl. Ber. 23, 2755.

Salol.

$C_6H_4 . OH . COOC_6H_5$. Molek.-Gew. 214,1.

Salol besteht aus farblosen rhombischen Tafeln, die einen schwach aromatischen Geruch besitzen. Es schmilzt bei 42—43°, löst sich in 10 Theilen Alkohol und 0,3 Theilen Aether, ist aber in Wasser fast unlöslich.

Die alkoholische Lösung des Salols wird durch verdünnte Eisenchloridlösung violett gefärbt. Löst man etwa 0,5 g Salol in heisser Natronlauge und übersättigt mit Salzsäure, so scheidet sich Salicylsäure aus und es tritt ein Geruch nach Phenol auf.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Freie Säure: Streut man gepulvertes Salol auf mit Wasser befeuchtetes blaues Lackmuspapier, so darf letzteres nicht geröthet werden.

Salicylsäure: In ein Reagensglas giebt man etwas 10%-ige Ferrosulfatlösung und schichtet darüber eine Lösung von 0,1 g Salol in 5 ccm Aether. Bei Anwesenheit von Spuren Salicylsäure entsteht an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten in kurzer Zeit ein violetter Ring.

Fremde organische und anorganische Stoffe, wie Salicylsäure, Phenolnatrium, Natriumsalicylat, Chlornatrium und Natriumsulfat oder -phosphat: 0,5 g Salol dürfen bei Erhitzen keinen Rückstand hinterlassen.

2 g Salol schüttelt man mit 100 ccm Wasser und filtrirt. Das Filtrat darf weder durch verdünnte Eisenchloridlösung noch durch Silbernitrat- oder Baryumchloridlösung verändert werden.

Santonin.

$C_{15}H_{18}O_3$. Molek.-Gew. 246,18.

Santonin besteht aus farblosen, geruchlosen, bitter schmeckenden, glänzenden rhombischen Täfelchen, die bei 170° schmelzen. Es löst sich in etwa 5000 Theilen Wasser von 15°, in 250 Theilen siedendem Wasser, in 44 Theilen Alkohol von 15°, in 3 Theilen siedendem Alkohol und in 4 Theilen Chloroform; ferner in 125 Theilen Aether, in concentrirten Säuren, in fetten und ätherischen Oelen, in ätzenden und kohlensauren Alkalien, fast gar nicht in Petroläther.

Schüttelt man 0,1 g Santonin mit einer kalten Mischung von 10 ccm Schwefelsäure und 10 ccm Wasser, so darf keine Färbung eintreten, erhitzt man diese Mischung bis nahe zum Sieden und setzt einige Tropfen Eisenchlorid zu, so entsteht eine violette Färbung.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 1 g Santonin darf beim Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Organische Verunreinigungen: Mit Schwefelsäure oder Salpetersäure durchfeuchtet, darf sich Santonin nicht sofort färben.

Freie Säuren: Eine heisse Lösung von 1 g Santonin in 10 ccm Alkohol muss neutral reagiren.

Schwefelkohlenstoff.

CS_2. Molek.-Gew. 86,12.

Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, klare, neutrale, leicht entzündbare Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,272 und dem Siedepunkt 46 bis 47°[1]).

Prüfung auf Verunreinigungen.

Reiner Schwefelkohlenstoff ist meist nur durch Schwefel verunreinigt, der aber in geringen Spuren auch in den reinsten Handelssorten fast immer zu finden ist. Verdunstet man 50 ccm Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade, so darf nur eine Spur Schwefel zurückbleiben. Schüttelt man Schwefelkohlenstoff mit Bleikarbonat, so darf letzteres nicht gebräunt werden.

Quantitative Bestimmung.

Eine quantitative Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs ist für gewöhnlich nicht nöthig, wenn er den oben angegebenen Anforderungen entspricht. Wenn aber eine Analyse für nöthig erachtet wird, so verfährt man nach den Angaben von Luck[2]), A.W. Hofmann[3]), E.A. Grete[4]) und J. Macagno[5]), indem man eine gewogene Menge Schwefelkohlenstoff in alkoholische Kalilauge giebt, nach kurzer Einwirkung mit Essigsäure ansäuert und mit Kupfersulfat das fast unlösliche xanthogensaure Kupferoxydul (gelber krystallinischer Niederschlag) ausfällt. Das Kupfer

[1]) Das Deutsche Arzneibuch verlangt den Siedep. 46°.
[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. **11**, 410.
[3]) Zeitschr. f. anal. Chem. **20**, 125.
[4]) Zeitschr. f. anal. Chem. **21**, 133 oder Liebig's Annalen **190**, 211.
[5]) Zeitschr. f. anal. Chem. **21**, 133 oder Gaz. chimic. ital. **10**, 485.

lässt sich titrimetrisch nach Grete und Macagno bestimmen, oder als Kupferoxyd zur Wägung bringen. Aus den erhaltenen Werthen lässt sich der Schwefelkohlenstoff berechnen, da einem Aequivalent Kupfer zwei Aequivalente Schwefelkohlenstoff entsprechen. Eine titrimetrische Bestimmung ist auch Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, Heft 4 beschrieben.

Strychnin.

$C_{21} H_{22} N_2 O_2$. Molek.-Gew. 334,30.

Strychnin kommt als weisses, krystallinisches Pulver oder in farblosen, rhombischen Krystallen in den Handel, die bei 266° schmelzen. Es löst sich in 6600 Theilen Wasser und in 2500 siedendem Wasser, in 160 Theilen kaltem und 12 Theilen siedendem 90%-igen Alkohol, in 6 Theilen Chloroform, schwer in Aether, Benzol, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff; fast unlöslich ist es in absolutem Aether und absolutem Alkohol. Es verbrennt unter Verkohlung.

Prüfung: wie bei Strychninnitrat.

Strychninnitrat. $C_{21} H_{22} N_2 O_2 . HNO_3$. Molek.-Gew. 397,35. Strychninnitrat bildet farb- und geruchlose Nadeln von sehr bitterem Geschmack. Es löst sich in 90 Theilen Wasser und 70 Theilen 90%-igem Alkohol, fast unlöslich ist es in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Giebt man zur wässerigen Lösung des Strychninnitrats Kaliumdichromatlösung, so scheiden sich rothgelbe Krystalle ab, die in Schwefelsäure gegeben, vorübergehend blauviolett gefärbt werden.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 1 g Strychninnitrat darf beim Verbrennen keinenen Rückstand hinterlassen.

Chlorid und Sulfat: Die wässerige Lösung (1 : 100) darf weder durch Silbernitratlösung noch durch Baryumchloridlösung verändert werden.

Brucin: Mit Salpetersäure verrieben darf sich Strychninnitrat nur gelb aber nicht röthlich färben.

Organische Verunreinigungen: In Schwefelsäure muss sich Strychninnitrat ohne Färbung und ohne Verkohlung auflösen.

Sulfanilsäure.

$C_6 H_4 . \overset{1}{N}H_2 . \overset{4}{S}O_3 H + 2 H_2 O$. Molek.-Gew. 209,15.

Die Sulfanilsäure besteht aus farblosen, nadelförmigen Krystallen, die keinen bestimmten Schmelzpunkt besitzen, sondern beim Erhitzen

auf 280—300° verkohlen. Die Sulfanilsäure löst sich schwer in kaltem Wasser (etwa in 150 Theilen), leichter in heissem Wasser; in Alkohol, Aether und Benzol ist sie unlöslich.

Löst man einige Kryställchen Sulfanilsäure in 50 ccm Wasser, giebt ebensoviel Naphtylaminsulfat zu, so entsteht auf Zusatz von einem Tropfen wässeriger Natriumnitritlösung eine kirschrothe Färbung, die sehr bald in gelbroth übergeht, unter Ausscheidung eines braunrothen Niederschlages.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 0,5 g Sulfanilsäure darf beim Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Schwefelsäure (Anilinsulfat): Eine Lösung von 1 g Sulfanilsäure in 25 ccm siedendem Wasser darf durch einige Tropfen Chlorbaryumlösung nicht verändert werden.

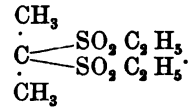
Salzsäure (Anilinchlorid): Schüttelt man 1 g Sulfanilsäure mit 20 ccm Wasser und filtrirt, so darf das Filtrat durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisirend getrübt werden.

Anilinsalze: Erwärmt man 1 g Sulfanilsäure mit 10 ccm Natronlauge und giebt etwas Chloroform zu, so darf kein Geruch nach Isonitril auftreten. Man löst 3 g Sulfanilsäure in 10 ccm Wasser und 20 ccm Natronlauge unter gelindem Erwärmen auf, lässt erkalten und schüttelt mit 25 ccm Aether aus. Hierauf lässt man $^1/_4$ Stunde zum Absetzen in einem Scheidetrichter stehen, lässt die wässerige Lösung abfliessen und filtrirt den Aether durch ein trockenes Filter. Ferner giebt man in eine 200 ccm fassende Glasstöpselflasche 75 ccm Wasser, 25 ccm Aether, einige Tropfen Jodeosinlösung und soviel $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure (etwa 1—3 Tropfen), bis nach kräftigem Umschütteln die wässerige Schicht gerade farblos geworden ist. Jetzt giebt man den zur Ausschüttelung der alkalischen Sulfanilsäurelösung verwendeten Aether zu und schüttelt kräftig durch. Die wässerige Schichte darf dabei nur eine sehr geringe Rosafärbung annehmen, die nach Zugabe von 1 Tropfen $^1/_{10}$-Salzsäure und erneutem Schütteln vollkommen farblos wird.

Quantitative Bestimmung.

Man löst 1 g Sulfanilsäure in 10 ccm Normal-Natronlauge und etwas Wasser und titrirt mit Normal-Salzsäure. 1 ccm der zur Neutralisation verbrauchten Normal-Natronlauge entspricht 0,20915 g Sulfanilsäure. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Sulfanilsäure leicht verwittert und dass man infolge dessen entsprechend zu hohe Resultate finden kann.

Sulfonal.



Molek.-Gew. 228,28.

Sulfonal bildet farblose, geschmack- und geruchlose prismatische Krystalle, die bei 125—126° schmelzen und gegen 300° unter geringer Zersetzung sieden. Es löst sich in 15 Theilen siedendem Wasser und in 500 Theilen Wasser von 15°, in 2 Theilen siedendem und in 65 Theilen Alkohol von 15° und in etwa 135 Theilen Aether. Die Lösungen von Sulfonal sind neutral. Erhitzt man Sulfonal mit Holzkohlepulver oder Cyankali, so tritt ein Geruch nach Merkaptan auf.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 0,5 g Sulfonal dürfen beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Freie Säuren: Gepulvertes Sulfonal auf mit Wasser befeuchtetes blaues Lackmuspapier gebracht, darf letzteres nicht röthen.

Schwefelsäure und Salzsäure: Man löst 1 g Sulfonal in 50 ccm siedendem Wasser, lässt erkalten und filtrirt. Die eine Hälfte des Filtrates versetzt man mit Chlorbaryumlösung, die andere mit Silbernitratlösung. In beiden Fällen darf die Lösung keine Trübung oder Veränderung zeigen.

Fremde organische Stoffe: 1 g Sulfonal mit 10 ccm Schwefelsäure übergossen darf sich nicht färben.

Mercaptol und oxydirbare Stoffe: Kocht man 1 g Sulfonal mit 50 ccm Wasser, so darf kein knoblauchartiger Geruch auftreten. Nach dem Erkalten und Filtriren dieser Lösung dürfen 10 ccm derselben nach Zugabe von einem Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) nicht sofort farblos werden.

Tannin.

Acidum tannicum, $C_{14}H_{10}O_9$. Molek.-Gew. 322,1.

Tannin kommt als ein gelbliches Pulver oder als krystallähnliche Schuppen in den Handel. Es soll nur einen schwachen Geruch besitzen und sich in Wasser und Alkohol vollkommen klar auflösen. Es löst sich in 1 Theil Wasser, 2 Theilen Alkohol, 8 Theilen Glycerin und in Essigäther, fast gar nicht in Aether, Chloroform, Benzin, Benzol und Schwefelkohlenstoff[1]).

[1]) Nach Procter, Pharm. Journ. Transact. 1889, 351 lösen sich:

Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blauschwarz gefällt; auf Zusatz von Schwefelsäure verschwindet der Niederschlag wieder. Verdünnte Lösungen werden nur blauschwarz gefärbt. Lösungen von Brechweinstein, Alkaloiden, Eiweiss und Leim werden durch Tannin gefällt[1]).

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: Beim Verbrennen darf Tannin nur einen sehr geringen Rückstand hinterlassen, der nicht über 0,2 % betragen darf. Auch die reinsten Sorten des Handels haben einen durchschnittlichen Aschengehalt von 0,15 %, der hauptsächlich aus Eisenoxyd besteht. Das Verlangen des Deutschen Arzneibuches, dass kein wägbarer Rückstand bleiben soll, erfüllt kein Handelsprodukt.

Zucker, Dextrin, Extraktivstoffe: Mischt man 10 ccm einer Tanninlösung (10 + 50) mit 10 ccm Alkohol (90 %-ig), so muss dieselbe klar bleiben; auch auf weiteren Zusatz von 5 ccm Aether darf keine Trübung entstehen.

Gallussäure: Auch das reinste Tannin enthält Spuren von Gallussäure, die an der Rothfärbung der Tanninlösung mit Cyankalilösung erkannt werden kann. Grössere Mengen von Gallussäure lassen sich nach dem bei Gallussäure angegebenen Verfahren quantitativ bestimmen.

Wassergehalt: Trocknet man 5 g Tannin bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so soll der Trockenrückstand nicht weniger als 4,4 g betragen, einem Maximalgehalt von 12 % Feuchtigkeit entsprechend.

Quantitative Bestimmung.

Die quantitative Bestimmung des Tannins kann nach der unter Gallussäure S. 686 angegebenen Methode ausgeführt werden oder nach dem Verfahren von Löwenthal-Schröder oder aus dem spec. Gewicht der Lösung nach Hammer. Siehe unter Gerbstoffe, S. 560 ff.

Traubenzucker.

$C_6H_{12}O_6$. Molek.-Gew. 180,12. $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Molek.-Gew. 198,14.

Der wasserfreie Traubenzucker besteht aus weissen, geruchlosen, kleinen, zu Warzen vereinigten Prismen oder einem weissem Krystall-

in 100 Theilen kaltem Wasser 253 Theile trockenes Tannin
- 100 - heissem - 300 - - -
- 100 - absolut. Alkohol 120 - - -
- 100 - Chloroform 0,007 - - -
- 100 - Benzol noch weniger

in Salzlösungen nur Spuren.

[1]) Unterscheidungsreaktionen von Gallus- und Gerbsäure siehe unter: Gallussäure.

mehl von süssem Geschmack. Die Süsskraft ist nicht ganz halb so gross als bei Rohrzucker. Der mit Wasser krystallisirende Traubenzucker bildet weisse, körnig krystallinische Massen. Der wasserfreie Traubenzucker schmilzt bei 146°, der wasserhaltige bei etwa 85°. Der sogen. wasserfreie Traubenzucker des Handels enthält gewöhnlich noch geringe Mengen Wasser, die den Schmelzpunkt herabdrücken. Traubenzucker löst sich leicht in Wasser, schwer in kaltem, leichter in siedendem Alkohol.

Alkalische Kupfer- und Wismuthlösungen, auch Kupferacetatlösung werden von Traubenzucker beim Erwärmen reducirt[1]).

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 5 g Traubenzucker dürfen beim Verbrennen keinen Rückstand hinterlassen.

Schwefelsäure: Die wässerige Lösung von Traubenzucker (1:10) darf durch Baryumchloridlösung nicht verändert werden.

Salzsäure: Dieselbe Lösung darf nach Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht verändert werden, oder doch nur eine sehr geringe Opalescenz aufweisen.

Rohrzucker: 1 g Traubenzucker löst sich bei 15° in 10 ccm Schwefelsäure ohne Färbung auf; im Laufe einer Viertelstunde darf nur eine weingelbe Färbung entstehen.

Dextrin: 1 g Traubenzucker löse sich ohne Rückstand in 20 ccm siedendem 90 %-igen Alkohol. Die wässerige Lösung des Traubenzuckers (1 : 10) darf auf Zusatz von stark verdünnter Jodlösung nicht röthlich gefärbt werden.

Quantitative Bestimmung.

Den Wassergehalt des Traubenzuckers bestimmt man durch Trocknen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz.

Den Dextringehalt in nicht reinem Traubenzucker bestimmt man indirekt, indem man den Gehalt an Traubenzucker, Wasser und Asche feststellt und den Rest als Dextrin berechnet, oder indem man den Traubenzucker vor und nach der Inversion bestimmt und aus der Differenz das Dextrin berechnet. Quantitative Bestimmung nach Harvey W. Wiley: Zeitschr. f. anal. Chem. **22**, 592.

Der Gehalt an Traubenzucker lässt sich auf verschiedene Weise ermitteln:

1. durch Polarisation seiner wässerigen Lösung[2]),

---

[1]) Neue Reaktionen des Traubenzuckers: Pharm. Centr. H. **35**, 50.

[2]) Landolt, Berl. Ber. **21**, 191 oder Zeitschr. f. anal. Chem. **28**, 203.

2. aus dem spec. Gew. der wässerigen Lösung[1]),

3. nach dem Reduktionsverfahren mit Fehling'scher Lösung[2]), indem man in bekannter Weise titrimetrisch verfährt oder gewichtsanalytisch durch Wiegen des Kupferoxyduls[3]). In letzterem Falle kann man sich vortheilhaft der Tabelle von Allihn bedienen[4]). Einfacher und sicherer arbeitet man nach dem titrimetrischen Verfahren von E. Riegler[5]):

Dieses Verfahren beruht auf der Bestimmung des Kupfers in einem bestimmten Volum Fehling'scher Lösung vor und der Bestimmung des Kupfers in einem gleichen Volum Fehling'scher Lösung nach der Reduktion vermittelst Traubenzucker und zwar auf jodometrischem Wege im Sinne der Gleichung:

$$2\,CuSO_4 + 4\,KJ = 2\,K_2SO_4 + Cu_2J_2 + J_2.$$

Man stellt sich eine Kupferlösung (69,28 g krystallisirtes Kupfersulfat im Liter enthaltend) und eine Seignettesalzlösung (346 g Seignettesalz und 100 g Aetznatron im Liter enthaltend) her und macht folgenden Kontrollversuch: In einen 200 ccm fassenden Kolben bringt man 10 ccm Kupferlösung, 10 ccm Seignettesalzlösung, 100 ccm Wasser und 2 ccm reine koncentrirte Schwefelsäure, schüttelt gut um, fügt 10 ccm 10%-ige wässerige Jodkalilösung zu und mischt gut. Nach etwa 10 Minuten fügt man etwas Stärkelösung zu und titrirt das freie Jod mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfat bis die Blaufärbung verschwindet und die Lösung etwa 5 Minuten lang sich nicht mehr blau färbt. Tritt nach Verlauf von 5 Minuten noch eine Blaufärbung ein, so lässt man sie unberücksichtigt. Für 1 ccm Thiosulfatlösung sind 0,00635 g Kupfer in Rechnung zu bringen. Sind die Lösungen richtig hergestellt, so werden 10 ccm Kupferlösung 27,8 ccm Thiosulfatlösung verbrauchen; demnach ist die Kupfermenge $= 27{,}8 \times 0{,}00635 = 0{,}1765$ g. Wenn mehr oder weniger als 27,8 ccm verbraucht wurden, so ist das entsprechende Volum an Stelle von 27,8 als Faktor zu setzen.

Zur Ausführung der Zuckerbestimmung bringt man in ein etwa 200 ccm fassendes Becherglas 10 ccm Kupferlösung, 10 ccm Seignettesalzlösung, 30 ccm Wasser, erhitzt die Mischung zum Sieden und lässt 10 ccm einer höchstens 1%-igen Traubenzuckerlösung zufliessen. Man

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. **22**, 454.

[2]) B. Haas hat vergleichende Bestimmungen nach der Fehling'schen, Sachsse'schen und polarimetrischen Methode ausgeführt: Zeitschr. f. anal. Chem. **22**, 215.

[3]) H. Ost: Zeitschr. f. anal. Chem. **29**, 645.

[4]) Zeitschr f. anal. Chem. **22**, 449.

[5]) Zeitschr. f. anal. **37**, 22.

erhält die Mischung noch einige Zeit im Sieden, lässt alsdann den Niederschlag absetzen, filtrirt (mit Hülfe der Saugpumpe) durch ein Asbestfilter und wäscht mit etwa 80 ccm Wasser nach. Das Filtrat giebt man in einen 200 ccm fassenden Kolben, giebt 2 ccm Schwefelsäure zu, alsdann 10 ccm Jodkalilösung und nach 10 Minuten etwas Stärkelösung, worauf man wie oben mit Thiosulfatlösung titrirt. Ist V die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Thiosulfatlösung, so ist die Kupfermenge, welche durch den angewendeten Zucker reducirt wurde, = (27,8 — V) . 0,00635. Aus der Tabelle von Allihn S. 429 ff. entnimmt man die Zuckermenge, welche der gefundenen Kupfermenge entspricht.

Thymol.

$C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{C_3}H_7 . \overset{3}{O}H$. Molek.-Gew. 150,14.

Thymol bildet farblose hexagonale Krystalle von Thymian ähnlichem Geruche und aromatischem Geschmacke. Es schmilzt bei 50 bis 51° und siedet bei etwa 230°. In Wasser sinkt es unter, da es in festem Zustande das spec. Gew. 1,028 hat, in geschmolzenem Zustande dagegen ist es leichter als Wasser, so dass es auf letzterem schwimmt. Thymol löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroläther, sowie in Natronlauge, dagegen schwer in Wasser (1 : 1000). Löst man ein Kryställchen Thymol in heisser Kalilauge und giebt einige Tropfen Chloroform zu, so färbt sich die Mischung beim Schütteln violett. Löst man 1 g Thymol in 4 g Schwefelsäure und giesst diese Lösung, nachdem man sie 5 Minuten gelinde erwärmt hat, in 50 ccm Wasser, giebt alsdann Bleikarbonat im Ueberschuss zu und lässt bei etwa 40° eine halbe Stunde unter öfterem Umschütteln stehen, so erhält man nach dem Filtriren im Filtrat auf Zusatz von Eisenchlorid eine violette Färbung[1]). Löst man ein Kryställchen Thymol in 1 ccm Eisessig und giebt 6 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure zu, so färbt sich die Lösung blaugrün[2]).

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 1 g Thymol darf beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Freie Säuren: Die wässerige und alkoholische Lösung des Thymols darf blaues Lackmuspapier nicht röthen.

---

[1]) Thymol wird beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf etwa 60° rosenroth gefärbt und geht dabei in Thymolsulfosäure über.

[2]) Identitätsreaktionen: Zeitschr. f. anal. Chem. **21**, 576; **22**, 574; **29**, 205, 572.

Phenol: Die wässerige Lösung (1 : 1000) darf auf Zusatz von Bromwasser nur milchig getrübt werden, aber keinen krystallinischen Niederschlag geben. Dieselbe Lösung darf durch Eisenchlorid nicht violett gefärbt werden.

Quantitative Bestimmung.

Nach Messinger und Vortmann[1]) kann man Thymol in folgender Weise schnell und bequem titrimetrisch bestimmen:

Man löst 2,5 g Thymol in 25 ccm Natronlauge (spec. Gew. 1,17) und verdünnt im Maasskolben mit Wasser zu 250 ccm. 25 ccm dieser Lösung giebt man in einen 250 ccm fassenden Maasskolben und lässt unter Umschwenken 100 ccm $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung zufliessen, wobei ein braunrother Niederschlag entsteht. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure füllt man bis zur Marke auf, filtrirt und titrirt das überschüssige Jod mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfat. Aus der verbrauchten Anzahl Kubikcentimeter Jodlösung berechnet man die für 1 g Thymol nöthige Menge Jod und multiplicirt diese Zahl mit 29,59, um den Procentgehalt des untersuchten Präparates an Thymol zu erfahren.

Vanillin.

Methylprotokatechualdehyd. $C_6H_3.\overset{1}{C}OH.O\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{O}H$. Molek.-Gew. 152,08.

Das künstlich dargestellte Vanillin ist dem aus Vanille gewonnenen in allen Eigenschaften vollkommen gleich. Es kommt in farblosen bis schwach gelblich gefärbten Nadeln in den Handel, welche vanilleartig riechen. Es schmilzt bei 81—82°[2]) und siedet bei 285°. Vanillin löst sich in 100 Theilen Wasser von 15° und in 20 Theilen siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die kaltgesättigte Lösung in Wasser wird durrh Eisenchlorid violett gefärbt. Beim Erwärmen dieser Mischung tritt eine bräunliche Färbung ein und es scheiden sich feine Nadeln (Dehydrodivanillin) aus. Löst man 0,1 g Vanillin und 0,2 g Pyrogallol in 5 ccm Alkohol und giebt 10—15 ccm koncentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1,19) zu, so färbt sich die Mischung intensiv roth[3]).

---

[1]) Berl. Ber. **23**, 2753. Journ. f. prakt. Chem. 1900, 237.

[2]) Vollkommen reines Vanillin schmilzt bei 83°; Welmans, Pharm. Ztg. **43**, 634.

[3]) Nach Schmidt, Pharm. Chem.: blauviolett. — Farbenreaktionen: Zeitschr. f. anal. Chem. **28**, 247, 251; **33**, 469, **36**, 775.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: Verbrennt man 0,3 g Vanillin, so darf kein wägbarer Rückstand bleiben.

Fremde organische Stoffe, Zucker, theerartige Substanzen: 0,1 g Vanillin löst sich in 20 ccm Schwefelsäure mit weingelber Farbe auf; eine Bräunung oder Verkohlung darf nicht stattfinden.

Cumarin lässt sich in Vanillin durch Schmelzen mit Kali nachweisen, wobei Salicylsäure und Essigsäure entstehen, die sich leicht identificiren lassen. Aus Vanillin entsteht bei gleicher Behandlung Protokatechusäure.

Einfacher verfährt man nach Hess und Prescott[1]): Durch eine ätherische Vanillinlösung leitet man trockenes Ammoniakgas, wobei die Aldehydammoniakverbindung des Vanillins ausfällt. Durch Schütteln mit Ammoniakflüssigkeit wird dann alles Vanillin der ätherischen Lösung entzogen, während Cumarin im Aether gelöst bleibt und nach dem Verdunsten desselben daran erkannt werden kann, dass der verbleibende Rückstand nach dem Trocknen einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigt. Cumarin schmilzt bei 67°.

Acetanilid und Benzoësäure, welche im Handelsvanillin event. als Verfälschung vorkommen können, lassen sich durch ihre Identitätsreaktionen nachweisen.

Quantitative Bestimmung.

Durch die quantitative Bestimmung lässt sich die Reinheit des Vanillins mitkontroliren. Nach Welmans verbraucht 1 g Vanillin 0,36842 g Aetzkali oder 6,58 Normal-Kalilauge, so dass sich Vanillin leicht titrimetrisch bestimmen lässt:

1 g Vanillin löst man in 25 ccm Alkohol und 25 ccm alkoholischer $^1/_2$ Normal-Kalilauge und titrirt nach Zusatz von Phenolphtaleïn den Ueberschuss der Kalilauge mit $^1/_2$ Normal-Salzsäure zurück. Die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Kalilauge multiplicirt man mit 0,07604, um die Menge des im untersuchten Material enthaltenen Vanillins zu erhalten.

Die kolorimetrische Methode von Frank X. Moerk[2]) liefert nur annähernde Werthe; sie beruht auf der blaugrünen Färbung, die in mit Brom versetzter Vanillinlösung durch Eisenvitriol erhalten wird.

---

[1]) Pharm. Review **17**, 7.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. **32**, 242.

Zimmtsäure.

$C_6H_5 . CH : CH . COOH$. Molek.-Gew. 148,08.

Die Zimmtsäure besteht aus farblosen, fast geruchlosen Nadeln oder rhombischen Prismen, die bei 133° schmelzen und bei 300° unter theilweiser Zersetzung sieden. Sie löst sich in etwa 3500 Theilen kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser, in 4,5 Theilen Alkohol, 17 Theilen Chloroform und 110 Theilen Schwefelkohlenstoff. Erwärmt man 0,1 g Zimmtsäure im Wasserbade mit 20 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so tritt ein Geruch nach Benzaldehyd auf.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 1 g Zimmtsäure muss beim Erhitzen und gelinden Glühen ohne Rückstand verbrennen.

Schwefelsäure und Salzsäure: Eine Lösung von 1 g Zimmtsäure in 25 ccm siedendem Wasser darf weder durch Baryumnitratlösung noch durch Silbernitratlösung verändert werden.

Fremde organische oder harzige Stoffe: 1 g Zimmtsäure löst sich in heisser Schwefelsäure höchstens mit weingelber nicht aber mit brauner Farbe auf.

Benzoësäure: Schüttelt man 1 g Zimmtsäure mit 100 ccm Wasser während einer Stunde bei 20° öfter gut durch und filtrirt, so dürfen 50 ccm des Filtrates nicht mehr als 1,4 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge zur Neutralisation[1]) erfordern. Zimmtsäure löst sich bei 20° im Verhältniss 1 : 2400, Benzoësäure 1 : 360. Bei gleicher Behandlung wie oben liefert Benzoësäure ein Filtrat, von dem 50 ccm 11,2 ccm $^1/_{10}$-Natronlauge erfordern. Spuren von Benzoësäure lassen sich auf diese Art in der Zimmtsäure nicht nachweisen, wohl aber ein Gehalt von über 1 %. Eine Zimmtsäure, die 1 % Benzoësäure enthält, verbraucht nach obiger Angabe 1,6 ccm $^1/_{10}$-Natronlauge.

Quantitative Bestimmung.

Man löst 1 g Zimmtsäure in 10 ccm Normal-Natronlauge und etwas Wasser und titrirt mit Normal-Salzsäure. 1 ccm verbrauchter Natronlauge entspricht 0,14808 g Zimmtsäure.

[1]) Als Indikator verwendet man Phenolphtaleïn.

Die Weinsäure-Industrie.

Von

Dr. Hermann Rasch,
Königl. Gewerbeinspektor in Berlin.

Die Abfallprodukte der Weinbereitung dienen der Weinsäure-Industrie als Rohmaterial. Aus ihnen werden Weinsäure, Weinstein und einige andere weinsaure Salze, wie Seignettesalz, neutrales weinsaures Kalium, Brechweinstein und Eisenweinstein, technisch gewonnen.

Die Rohmaterialien der Weinsäure-Industrie lassen sich unter den Namen „Weinhefe, Rohweinstein und weinsaurer Kalk" zusammenfassen; sie werden durch Trocknen oder durch einfache Krystallisations- und Fällungsprocesse aus den Rückständen der Weinbereitung gewonnen. Die Weinsäure ist in diesen Materialien als Weinstein oder als neutrales Calciumtartrat oder als Gemisch dieser beiden Salze enthalten.

Die Weinhefe, der Bodensatz des ausgegohrenen Traubenmostes, ist das wichtigste Rohmaterial. In feuchtem Zustande ist die von dem neuen Wein abgepresste Weinhefe eine zähe, lehmartige Masse von weinähnlichem, gleichzeitig widerlichem Geruche und schmutziggelber bis dunkelrother Farbe. Die Weinhefe wird am Produktionsort getrocknet und zwar möglichst schnell und gründlich, damit der Weinsäuregehalt nicht durch Vegetation von Spalt- und Schimmelpilzen zurückgeht. Die getrocknete Weinhefe ist die übliche Handelswaare. Sie besteht aus gelblichen bis dunkelrothen unregelmässigen Stücken, deren mittlere Grösse etwa einer Walnuss entspricht. Ihr Gehalt an Weinsäure, die in Form von Kaliumbitartrat und neutralem Calciumtartrat vorhanden ist, beträgt etwa 15—30 %, selten bis zu 40 %. Im Uebrigen besteht die Weinhefe aus den getrockneten Hefezellen und enthält ausser kleinen Mengen anorganischer Salze noch zufällige Verunreinigungen, die aus dem Traubensaft oder von den zur Behandlung des Weins verwandten Materialien herrühren (Schalen, Rippen und Kerne der Trauben, Thon, Schwefel und Gyps). Man unterscheidet nach ihrem Ursprungslande

italienische, spanische, französische, österreichisch-ungarische und Levantiner Hefen. Unter dem letzten Namen werden dalmatinische, griechische, türkische, südrussische u. s. w. Hefen zusammengefasst. Die Hefen zeigen nach ihrem Produktionsort einige charakteristische Verschiedenheiten, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann (vergl. darüber Warington, Journ. chem. society 1875, XIII, 925 und Rasch, Fabrikat. d. Weins., Berlin 1897).

Unter dem Namen „Rohweinstein" werden alle weinsteinhaltigen Rohmaterialien mit mehr als 40% Weinsäure zusammengefasst. Man unterscheidet Fassweinstein, der durch Ausklopfen von Weinfässern gewonnen wird, und Hefenkrystalle und Tresterfloss, die durch Auskochen und Auskrystallisiren aus Weintrestern und minderwerthigen Hefen dargestellt werden. Die besten halbraffinirten Weinsteine, St. Antimo-Krystalle, bilden das Rohmaterial für die Fabrikation der Cristalli tartari, von Seignettesalz und anderen weinsauren Salzen.

Limo, Sablons und weinsaurer Kalk sind Halbfabrikate, die durch Fällung aus weinsäurehaltigen Laugen gewonnen werden.

A. Die Untersuchung der Rohmaterialien.

Bei dem verhältnissmässig hohen Werthe der Weinsäurerohmaterialien und der oft ungleichmässigen Beschaffenheit der Waarenposten muss die Musterziehung in besonders sorgfältiger Weise vorgenommen werden. Man leert sämmtliche Säcke aus und verfährt im Uebrigen wie im allgemeinen Theile beschrieben ist. Die entnommenen Proben werden gemahlen; nöthigenfalls mahlt man das Muster im Laboratorium nochmals mit einer für feines Mehl eingestellten Kaffee- oder Laboratoriumsmühle.

Für die Beurtheilung der Rohmaterialproben ist der Bitartratgehalt und der Gesammt-Weinsäuregehalt wichtig. Der Weinsäuregehalt ist für sämmtliche Zweige der Weinsäure-Industrie von Interesse; der Bitartratgehalt kommt für die Darstellung von raffinirtem Weinstein und von anderen weinsteinsauren Salzen in Betracht. Die Analysenergebnisse werden bei der Bitartratanalyse in Procenten Weinstein, bei der Gesammt-Weinsäurebestimmung, der sog. Totalsäure-Analyse, in Procenten Weinsäure angegeben. Es ist im Allgemeinen nicht üblich, den Wassergehalt der Proben bei den Befunden anzugeben, obwohl durch die Vernachlässigung des Wassergehalts nicht nur Analysendifferenzen herbeigeführt werden können, sondern auch ein wesentlicher Faktor für die Beurtheilung eines Rohmaterialpostens ausser Acht gelassen wird. Ungenügend getrocknete Waarenposten gehen durch die Entwickelung von Spalt- und Schimmelpilzen oft in wenigen Wochen um mehrere Pro-

cente im Weinsäuregehalt zurück; selbst einzelne anscheinend gut lufttrockene Weinhefemuster, die in sorgfältig verschlossenen Glasflaschen aufbewahrt wurden, hatten in 5 Jahren 1—3 % ihres Weinsäuregehalts eingebüsst. Dazu kommt, dass in den ungenügend getrockneten Materialien durch die Pilzvegetation schleimige Körper gebildet werden, die für die spätere Verarbeitung höchst lästig sind. Es wäre deshalb zweckmässig, den bei 100° C. bestimmten Wassergehalt der Proben bei den Analysenbefunden anzugeben.

Sowohl bei der Bitartratanalyse wie bei der Gesammtweinsäurebestimmung wird die Weinsäure jetzt ausschliesslich als saures Kaliumsalz zur Fällung gebracht, dessen Menge alsdann durch Titration bestimmt wird. Man verwendet zur Titration $^1/_{10}$, $^1/_5$, $^1/_2$ oder $^1/_1$ Normal-Kalilauge, die unbedingt frei von Kohlensäure sein muss und deren Titer durch reinen, bei 100° C. getrockneten Weinstein bestimmt ist. Die Titrationen werden in der Siedehitze zu Ende geführt. Als Indikator dient bei der Analyse von Rohmaterialien ausschliesslich violettes oder röthlich violettes Lackmuspapier und zwar muss zur Analyse Lackmuspapier von der gleichen Präparation verwandt werden wie zur Einstellung der Normallauge.

Das Molekulargewicht der Weinsäure ist 150, des Weinsteins 188.

1. Bitartrat-Bestimmung.

Eine annähernde Bestimmung des Weinsteingehalts liefert die einfache Titration. Bei Weinhefen mittlerer Qualität von 20—30 % Weinsäure fallen die Resultate wegen des Gehalts an sauren Salzen und sauren organischen Körpern etwa 3—5 % höher aus als der wirkliche Weinsteingehalt; bei unverfälschten Rohweinsteinen ist die Differenz kleiner. Es ist selbstverständlich, dass man durch die Ausführung der Titration etwaige Verfälschungen eines Materials durch sauer reagirende Salze, z. B. Alaun, nicht aufdecken kann.

Auf einer annähernden Bitartratbestimmung beruhen auch einige Methoden, die früher handelsüblich waren: die Glühprobe und die méthode à la casserole. Bei der englischen Glühprobe wird das Material verascht, die Asche mit Wasser ausgezogen und das in Lösung gebrachte kohlensaure Kalium bestimmt; bei der französischen Kasseroleprobe findet ein Auskochen des Materials mit nachfolgender Wägung der aus der Lauge beim Erkalten abgeschiedenen Krystallmenge statt. Die Methoden, deren Ausführung P. Carles (Les dérivés tartriques, Paris 1892 und Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 183) näher beschreibt, sind nicht brauchbar, weil sie bei zufälligen oder absichtlichen Verunreinigungen des Materials ganz falsche Resultate liefern können.

Bei der von Philip & Co. (Zeitsch. f. anal. Chem. 29, 577) an-

gegebenen Methode zur Bitartratbestimmung wird der Weinstein mit Kalilauge genau neutralisirt und aus der abfiltrirten Lösung das Bitartrat durch Essigsäure und Alkohol ausgefällt. Die Resultate fallen, wenn in der Substanz noch andere Calciumsalze, z. B. Gyps, vorhanden sind, unrichtig aus.

F. Klein (Zeitschr. f. anal. Chem. 24, 379) kocht die zu untersuchende Probe mit Wasser aus, dampft die abfiltrirte Lösung ein und scheidet den Weinstein durch Zusatz von Chlorkalium möglichst vollständig ab. Der gefällte Weinstein wird abfiltrirt und mit einer 10 %-igen, mit Weinstein vorher gesättigten Chlorkaliumlösung ausgewaschen und sodann titrirt. Die Klein'sche Methode, die sich an das Warington'sche Verfahren zur Bestimmung der Gesammt-Weinsäure anlehnt, ist im Handel nicht mehr gebräuchlich, obwohl sie gute Resultate liefert und neuerdings auch noch von Fabre wieder warm empfohlen ist. (Chem.-Ztg. Repert. 1899, S. 4).

Die handelsübliche, sog. Oulman'sche Bitartrat-Bestimmungsmethode beschreibt Dr. Stiefel (Das Raffiniren des Weinsteins, Wien 1894) folgendermaassen: „3,76 g des fein gepulverten Weinsteins bringt man in eine Literflasche, fügt 750 ccm Wasser hinzu, erhitzt zum Sieden und hält höchstens 5 Minuten im Sieden. Man füllt sodann die Flasche mit destillirtem Wasser auf und lässt erkalten. Nach dem Erkalten füllt man genau zur Marke an und filtrirt durch ein trockenes Filter. $^1/_2$ l des Filtrats wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird noch heiss mit 5 ccm Wasser gut angefeuchtet und nach dem Erkalten mit 100 ccm Alkohol von 95 % gründlich verrührt. Man lässt $^1/_2$ Stunde stehen und dekantirt den Alkohol durch ein trockenes Filter. Nach vollständigem Abtropfen wäscht man den etwa auf das Filter gekommenen Weinstein mit siedendem Wasser in die Schale zurück, bringt das Volumen der Flüssigkeit auf etwa 100 ccm und titrirt mit $^1/_5$ Normal-Kalilauge. Zu der Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter addirt man 0,2 ccm, um den Verlust durch gelöstes Bitartrat auszugleichen."

Sämmtliche Bitartrat-Bestimmungsmethoden sind wissenschaftlich nicht genau, weil bei dem Auskochen der Proben Umsetzungen des Weinsteins eintreten können. Zu langes Kochen der Muster ist deshalb bei Ausführung der Bestimmungen zu vermeiden.

2. Gesammt-Weinsäurebestimmung. (Totalsäure-Analyse.)

Die älteren, von Dotto Scribani, Scheurer-Kestner und Oliveri angegebenen Methoden, die sich auf Abscheidung und Wägung des Calciumtartrats gründen, sind allgemein verlassen, weil sie unzuverlässig und ungenau sind.

Die erste wissenschaftlich begründete Methode zur Bestimmung der Gesammtweinsäure lieferte Warington (Journ. Chem. Society 1875, S. 925—994). Die Grundzüge des Verfahrens sind: Ausfällen des vorhandenen Kalks als Calciumoxalat durch neutrales oxalsaures Kalium, Neutralisiren der Masse mit Kalilauge, Filtriren, Abscheiden des Weinsteins in der Lösung durch Citronensäure unter Zusatz von Chlorkalium. Die Methode, die durch eingehende Untersuchungen von Grosjean (Journ. chem. society 1879, S. 341 und 1883, S. 331) und namentlich von A. Borntträger (Ztschr. f. anal. Chem. 25, S. 327 und 26, S. 699) sorgfältig durchgearbeitet wurde, hat sich im Handel gleichwohl nicht behauptet, weil sie zu umständlich ist.

Im Anschluss an eine ursprünglich anscheinend von Jules herrührende Methode wurde von der Firma Goldenberg, Géromont & Co. das folgende Verfahren beschrieben, das sich im Handel unter dem Namen „Originalmethode Goldenberg" eingebürgert hatte (Zeitschr. f. anal. Chem. 22, S. 270). Die Substanz wird mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kalium gekocht, wodurch der Kalk als Calciumkarbonat abgeschieden und die Weinsäure als neutrales Kaliumsalz in Lösung geführt wird; man filtrirt, fällt einen aliquoten Theil der Lösung durch Essigsäure und Alkohol und titrirt den mit Alkohol gewaschenen Weinstein-Niederschlag. Die Methode hat folgende Fehler: der Weinstein ist nicht ganz unlöslich in dem Gemisch von verdünntem Alkohol und Essigsäure; andererseits werden namentlich aus Weinhefe andere saure Substanzen, Pektinkörper, mit ausgefällt und dann als Weinstein mittitrirt. Die Resultate waren deshalb durchgehends erheblich höher als der wahre Weinsäuregehalt. Da die Analysenergebnisse von der Grösse des Ueberschusses an angewandtem kohlensauren Kalium abhingen und die zur Titration kommenden Weinsteinlösungen stark gefärbt waren, so wichen die Resultate verschiedener Analytiker überdies nicht selten um Procente Weinsäure von einander ab.

Diese Fehler sind vermieden bei der „Salzsäuremethode", die ebenfalls von der Firma Goldenberg, Géromont & Co. angegeben wurde. Das ursprüngliche Verfahren (Chem.-Ztg. 1888, S. 390) wurde im Jahre 1898 durch nähere Angaben über die Einzelheiten der Ausführung vervollständigt (Zeitschr. f. anal. Chem. S. 312 u. 383). Das Verfahren ist hiernach in folgender Weise auszuführen:

„6 g fein gemahlene und gepulverte Weinhefe werden mit 9 ccm verdünnter Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,1 bei Zimmertemperatur gleichmässig angerührt und eine Stunde unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser und lässt wiederum unter zeitweiligem Umrühren eine weitere Stunde stehen. Die Masse wird dann mit destillirtem

Wasser in ein 100 ccm fassendes Messkölbchen gespült. Nach dem Auffüllen auf 100 ccm und tüchtigem Umschütteln filtrirt man durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäss und misst sofort von dem Filtrate 50 ccm in ein Becherglas ab. Die abgemessenen 50 ccm werden in dem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase vorsichtig mit 18 ccm Pottaschelösung (10 ccm = 2 g K_2CO_3) gekocht, und zwar vom Kochen an 10 Minuten lang, bis sich der kohlensaure Kalk pulverig abgeschieden hat. Nachdem das Uhrglas mit Wasser abgespült ist, wird der Inhalt des Becherglases durch ein Saugfilter abfiltrirt, das Becherglas mit siedendem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgespült, der kohlensaure Kalk auf dem Filter ebenfalls mit siedendem Wasser ausgewaschen und die alkalische Flüssigkeit aus der Kochflasche schliesslich in eine Porzellanschale gebracht. Die Flüssigkeit in der Porzellanschale wird auf dem Wasserbade bis auf etwa 15 ccm eingedampft und heiss mit 3 ccm Eisessig versetzt. Nach 5 Minuten langem Rühren kann man die Analyse entweder sogleich fortsetzen, oder auch einige Zeit, eventuell bis zum nächsten Tage, stehen lassen. Diese letztere Maassregel, das Stehenlassen, dürfte jedoch dann zu vermeiden sein, wenn besonders unreine Weinhefen zur Untersuchung vorliegen und sich hierbei schleimige Ausscheidungen bilden, welche auch nach längerem Auswaschen leicht Essigsäure zurückhalten. (Sollte eine Unterbrechung der Analyse an einer anderen Stelle nothwendig werden, so würde dies am besten nach dem Abmessen der 50 ccm der salzsauren Lösung geschehen.)"

„Nach dem Verrühren mit Eisesssig giebt man 100 ccm Alkohol von 94—96 % zu und rührt wiederum 5 Minuten lang, bis der entstandene Weinsteinniederschlag, welcher anfangs käsig flockig ausfällt, fein körnig krystallinisch geworden ist. Der Weinsteinniederschlag wird dann sofort in folgender Weise auf ein konisches Saugfilter gebracht: Man lässt den Niederschlag erst in der Schale ordentlich absitzen, giesst dann den darüber stehenden Alkohol durch das Filter und spült zuletzt den Niederschlag selbst auf das Filter. Nun wird zuerst die Schale mit Alkohol bis zu dem Verschwinden der sauren Reaktion ausgespült und dann der Niederschlag auf dem Filter selbst gleichfalls bis zu dem Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Das Auswaschen wird so lange fortgesetzt, bis etwa 30 ccm des alkoholischen Filtrats, mit Phenolphtaleïn versetzt, mit 2 bis 3 Tropfen $^1/_5$ Normal-Kalilauge eine alkalische Reaktion liefern; der Verbrauch an $^1/_5$ Normal-Kalilauge darf nur der geringen Acidität des verwendeten Alkohols entsprechen. Schliesslich wird der Niederschlag sammt Filter in ein Becherglas gebracht, der in der Porzellanschale haftende Weinstein mit siedendem Wasser dazu gespült, so dass man etwa 100 bis 120 ccm Flüssigkeit hat,

welche mit $^1/_2$ Normal-Kalilauge titrirt werden; es kann hierbei auch Normalkalilauge benutzt werden, wenn man Büretten anwendet, welche bei einem Gesammtinhalt von 10 ccm in $^1/_{50}$ ccm getheilt sind, so dass man $^1/_{100}$ ccm genau ablesen kann. Zur Feststellung des Endpunktes benutzt man empfindliches Lackmuspapier mit rothem bis rothviolettem Farbenton; selbstverständlich ist die Stellung der Lauge auf chemisch reinen Weinstein und die Titration unter Benutzung desselben Lackmuspapiers vorzunehmen. Die Berechnung ist bei Weinhefen unter folgender Korrektur für die ungelöste Substanz bei dem anfänglichen Auffüllen des Messkölbchens vorzunehmen: Bei gefundenem Weinsäuregehalt von 20% sind 0,7% in Abzug zu bringen, und bei $(20 + n)\%$ zu rechnen $(20 + n)\% - (0{,}7 + n \times 0{,}02)\%$ Weinsäure."

„Bei der Untersuchung von Weinstein und weinsaurem Kalk werden 3 g der Substanz angewandt, diese ebenfalls mit 9 ccm Salzsäure digerirt, die Masse wird dann aber auf 100,5 ccm verdünnt und von dem Filtrate werden 50 ccm zur Analyse weiter verwendet. Bei Weinstein und weinsaurem Kalk fällt die Korrektur in der Berechnung weg."

Die beschriebene Goldenberg'sche Salzsäuremethode wird bei Schiedsanalysen jetzt allgemein in Anwendung gebracht. Sie erfüllt alle Anforderungen, die bei einem technisch analytischen Verfahren berechtigt sind. Bei normalen und nicht durch Fabrikationsrestprodukte verunreinigten Rohmaterialien liefert sie Ergebnisse, die dem wirklich vorhandenen Weinsäuregehalt genau entsprechen; Mehrbefunde durch Verfälschungen sind ausgeschlossen. Dabei stimmen die Resultate verschiedener Analytiker, sobald nur bei der Verpackung der Proben mit der nöthigen Sorgfalt verfahren wird, gut überein. Da seit der Veröffentlichung der Einzelheiten des analytischen Verfahrens die Klagen über Analysendifferenzen verstummt sind, scheint es nicht erforderlich, auf die Auseinandersetzungen in der Versammlung selbstständiger Chemiker zu Frankfurt a. M. im Jahre 1898 (Zeitschr. f. öffentl. Chemie Heft XVI u. XVII) näher einzugehen. Es sei nur kurz darauf hingewiesen, dass Möslinger hierbei auf die bereits von Heidenhain (Zeitschr. anal. Chem. 27, 681) besprochene Schwerlöslichkeit des neutralen weinsauren Kaliums in Alkohol aufmerksam gemacht hat. Bei Ausführung aller Analysen nach dem Goldenberg'schen Princip muss deshalb dafür gesorgt werden, dass die auf Weinstein auszufällende alkalische Lösung mit dem erforderlichen Ueberschuss von Essigsäure in der Hitze sorgfältig verrührt wird, damit die Umsetzung in saures weinsaures Kalium bereits vor dem Zusatz des Alkohols beendet ist.

3. Andere Bestimmungen.

Verfälschungen der Weinsäurerohmaterialien, z. B. durch Alaun, wurden früher zuweilen beobachtet, als einzelne Waarenposten nur nach Titration gekauft wurden; bei Ausführung der Warington- oder Goldenberg-Analyse können sie Täuschungen nicht mehr herbeiführen und kommen deshalb auch nicht vor.

Wenn die Restlaugen der Weinsäure-Industrie, in denen sich zum Schaden des Betriebes Thonerde, Eisen und Phosphorsäure ansammeln, auf weinsauren Kalk ausgefällt werden, so schlagen sich die genannten schädlichen Substanzen mit nieder. Die Verarbeitung dieses Restproduktes ist mit Schwierigkeiten verknüpft. Es kann deshalb gelegentlich vorkommen, dass ein Rohmaterialposten durch ein solches Produkt verunreinigt ist. Die Beimengung, die sich meistens schon durch den eigenthümlichen Geruch verrathen wird, kann u. U. durch eine Bestimmung der Phosphorsäure, Thonerde und des Eisens erkannt werden. Eine Probe des Materials wird verascht, wobei weinsaurer Kalk, um Verstäuben zu verhüten, zweckmässig mit etwas koncentrirter Zuckerlösung angefeuchtet wird. Die Asche wird mit Salzsäure ausgezogen, und in dem sauren Auszuge werden Phosphorsäure, Thonerde und Eisenoxyd bestimmt. Es genügt meistens, die Substanzen gemeinschaftlich mit Ammoniak zu fällen und zur Wägung zu bringen. Die gefundene Menge wird in Procenten auf die in dem Material vorhandene Weinsäure berechnet. Der so ermittelte „Verunreinigungsquotient" ist nach Beobachtungen des Verfassers bei Weinsteinen im Allgemeinen kleiner als 1, beträgt bei Hefen etwa 1—2 und steigt bei dem zuletzt genannten Material nur höchst selten bis auf 5 oder 6 an. Bei ungereinigten Fabrikationsrestprodukten beträgt der Quotient 10—20.

Durch langsames oder ungenügendes Trocknen können, wie oben erwähnt, in der Weinhefe durch Spalt- und Schimmelpilze schleimige Substanzen gebildet werden, die für die Fabrikation lästig sind. Es ist deshalb häufig von Werth, sich durch eine Gährprobe davon zu überzeugen, ob sich in einem Material eine ungewöhnliche Menge von Spaltpilzkeimen vorfindet: 40 g Hefe werden nach Rasch (Fabrik. d. Weins. S. 44) in einem Becherglase von etwa 400 ccm Inhalt mit Wasser angerührt, mit 50 ccm einer 10%-igen Chlorcalciumlösung versetzt und nun in der Kälte mit Kalkmilch genau neutralisirt, das Becherglas unter Rühren mit Wasser angefüllt. Die Masse bleibt bei etwa 35° C. 24 Stunden stehen. Bei gut und schnell getrockneten Hefen ist nach dieser Zeit noch keine deutlich sichtbare Gährung eingetreten. Es entweichen höchstens einige Kohlensäurebläschen.

Die Hilfsmaterialien der Industrie, wie Schwefelsäure, Kalk

und Kreide für die Weinsäurefabrikation, Soda und Pottasche etc. für die Fabrikation weinsaurer Salze, müssen aus den angeführten Gründen möglichst frei von Thonerde, Eisen und Phosphorsäure sein. Ein geringer Magnesiagehalt des Kalks ist für die Fällung des Calciumtartrats im Gegensatz zu der Citronensäurefabrikation unschädlich, weil weinsaure Magnesia nicht schwer löslich ist.

B. Betriebskontrolle.

Die in den Laugen der Weinsäureindustrie sich ansammelnden Verunreinigungen, Phosphorsäure, Thonerde und Eisen, sind für die analytische Bestimmung der Weinsäure in den Zwischenprodukten von Bedeutung, weil sie, wie Lampert (Chem. Ztg. 1890, 903) gezeigt hat, dazu führen, dass ein Theil der Weinsäure bei der Analyse gewissermaassen verdeckt wird, wenn man in der bei Rohmaterialien üblichen Weise mit Lackmuspapier als Indikator titrirt. Rasch (Fabrikat. der Weins. S. 22 u. 23) verwendet deshalb bei der Analyse der Zwischenprodukte Phenolphtaleïn als Indikator, wobei annähernd richtige Resultate gewonnen werden, wenn auch die Endreaktion meistens nicht scharf ausfällt. Die Bestimmungen werden in folgender Weise ausgeführt:

Weinsaurer Kalk: 6 g Substanz werden mit 10 ccm Kaliumkarbonatlösung (500 g K_2CO_3 im l) und etwa 150 ccm Wasser ungefähr 10 Minuten gekocht, zu 200 ccm im Messkolben aufgefüllt, filtrirt. Vom Filtrat werden 50 ccm eingedampft, mit 3 ccm Eisessig und 100 ccm Alkohol gefällt. Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge liefert Procente Weinsäure (Indikator: Phenolphtaleïn).

Weinsäurelaugen: 10 ccm der Lauge werden mit 40 ccm Kaliumkarbonatlösung obiger Koncentration kurze Zeit gekocht, auf 200 ccm aufgefüllt, filtrirt. Vom Filtrat werden 10 ccm durch 3 ccm Eisessig und 100 ccm Alkohol gefällt. Gefundene ccm $^1/_{10}$ Normallauge mit 30 multiplicirt ergeben Gramm Weinsäure im l (Indikator: Phenolphtaleïn).

Alte Mutterlaugen: 10 ccm der alten Lauge werden mit 60 ccm Kaliumkarbonatlösung gekocht, auf 200 ccm aufgefüllt, filtrirt. Vom Filtrat werden 20 ccm mit 5 ccm Eisessig und 100 ccm Alkohol gefällt. Gefundene ccm $^1/_{10}$ Normallauge multiplicirt mit 15 ergeben Gramm Weinsäure im Liter.

Abfallprodukte: Hefertickstände und Gyps. 300 g werden in einer Porzellanschale mit 25 ccm Salzsäure und 500 ccm Wasser unter Rühren bis zum Sieden erhitzt, ein Theil der Flüssigkeit abfiltrirt. Vom Filtrat werden 50 ccm ohne Eindampfen mit 3 ccm Eisessig und 130 ccm

Alkohol gefällt. 5 ccm zum Titriren verbrauchter $^1/_{10}$ Normal-Lauge entsprechen annähernd 0,1 % in den Rückständen vorhandener Weinsäure.

Abwasser (bei dem Ausfällen von weinsaurem Kalk entstehende Abfall-Lauge): 200 ccm des Abwassers werden auf etwa 50 ccm eingedampft, einige Minuten mit 10 ccm Kaliumkarbonatlösung gekocht, auf 100 ccm aufgefüllt, filtrirt. 60 ccm des Filtrats werden in einem Messcylinder mit 10 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,1 versetzt und sodann mit Alkohol zu einem Gesammtvolumen von 180 ccm aufgefüllt. Man schüttelt um, filtrirt sofort und giebt unverzüglich zu 150 ccm des Filtrats nach einander 10 ccm Kaliumkarbonatlösung (500 g K_2CO_3 im Liter), 5 ccm Eisessig und 100 ccm Alkohol, rührt kräftig um, lässt bis zum folgenden Tage stehen, filtrirt und titrirt den Weinsteinniederschlag. 10 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge entsprechen 1,50 g Weinsäure im Liter (Indikator: Phenolphtaleïn).

Bestimmung der freien Schwefelsäure in Weinsäurelaugen: 20 ccm der Lauge werden mit Alkohol zu 200 ccm aufgefüllt, über Nacht der Ruhe überlassen und filtrirt. Aus 100 ccm des Filtrats wird nach dem Verjagen des Alkohols die Schwefelsäure durch Chlorbaryum ausgefällt und als Baryumsulfat gewogen.

Die Menge der ***schädlichen Verunreinigungen***, Al, Fe, H_3PO_4, wird in den Zwischenprodukten in gleicher Weise wie bei den Rohmaterialien ermittelt.

C. Endprodukte.

Weinsäure. Nur Rechtsweinsäure wird technisch gewonnen. Sie wird als Beize in der Färberei und als Reservage in der Druckerei benutzt, findet Verwendung in der Medicin, der Photographie und dient ausserdem im Backpulver, Brausepulver u. s. w. zu Genusszwecken. Die Säure soll farb- und geruchlos sein und aus gut ausgebildeten Krystallen bestehen. Geruch nach verbranntem Zucker und blättrige, flache Krystalle weisen darauf hin, dass die Säure aus überhitzten und verunreinigten Laugen gewonnen ist. Gemahlene Säure soll nicht zusammengeballt sein. Technische Säure enthält Spuren von Metallen (Blei, Eisen, Kalk) und Schwefelsäure. Mengen von je 3 g der Säure werden in Reagensgläsern gelöst und den folgenden Proben unterworfen: Die Lösung der reinen Säure darf weder mit Chlorbaryum noch nach Zusatz von Salpetersäure durch salpetersaures Silber getrübt werden. Die mit Ammoniak übersättigte Lösung soll weder mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser noch mit oxalsaurem Ammonium eine Färbung oder Fällung geben. Die Säure soll bei der Titration die berechnete Menge Normalalkali zur Sättigung erfordern und beim Glühen ohne Rückstand verbrennen.

Weinstein kommt als cristalli tartari zusammenkrystallisirt mit wechselnden Mengen von weinsaurem Kalk in den Handel oder als fein pulveriger reiner Weinstein, der entweder krystallinisch gefällt oder fein gemahlen ist. Er wird in der Färberei zu Beizen, in der Seidenbleicherei zum Soupliren, ferner zu Metallbeizen, zu Genusszwecken (Backpulver) und in der Medicin verwandt. Der Weinsäure- und Kalkgehalt wird durch Titration oder Analyse bestimmt. Im Uebrigen findet die Probe auf Reinheit wie bei der Weinsäure statt. Der salzsaure Auszug der Asche darf mit Ammoniak beim Kochen keine Fällung geben.

Seignettesalz, weinsaures Kalium-Natrium, findet in der Medicin, zum Versilbern von Glas und in der Galvanoplastik Verwendung. Die Lösung des Salzes soll vollkommen klar sein, ebenso das Aussehen der Krystalle, abgesehen von ihrer durch Reiben weiss gefärbten Oberfläche. Die Prüfung auf Reinheit erfolgt wie beim Weinstein.

Brechweinstein, weinsaures Antimonyl-Kalium, findet als Befestigungsmittel für Tanninbeizen in der Färberei und in beschränktem Maasse auch zu medicinischen Zwecken Verwendung. Zur Untersuchung wird das in 300 Theilen warmem Wasser aufgelöste Salz mit Schwefelwasserstoff gefällt, zuletzt unter Zusatz von etwas Salzsäure. In der von Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit wird die Weinsäure in bekannter Weise analytisch bestimmt. Der Antimongehalt wird nach der Mohr'schen Methode durch Titration mit Jodlösung kontrollirt (vergl. Bd. 2 dieses Werkes S. 305).

Neutrales Kaliumtartrat, Boraxweinstein, Eisenweinstein finden gelegentliche Verwendung in der Medicin.

Die Citronensäurefabrikation.

Von

Dr. Hermann Rasch,
Königl. Gewerbeinspektor in Berlin.

I. Rohmaterial.

Die Citronensäure wird aus dem Saft der Früchte von einigen Citrusarten gewonnen. Ausser dem Fruchtsaft der echten Citrone (Citrus medica) findet in geringerem Maasse auch der Saft der Bergamotte (Citrus Bergamia) und von einigen anderen, namentlich indischen Citrusarten (Citrus Limonum) Verwendung. Kleine Mengen von Citronensäure werden seit einigen Jahren auch durch Gährung von Zucker mit einem von Wehmer entdeckten Schimmelpilz dargestellt (Wehmer, Beiträge zur Kenntniss einheimischer Pilze I, Hahn'sche Buchh. Hannover 1893). Der Citronensaft wird im Allgemeinen am Produktionsort durch Pressen der Früchte gewonnen und dann zur Abscheidung der Eiweisssubstanzen einer kurzen Gährung überlassen. Der so geklärte Saft, der im Liter etwa 45 bis 75 g Citronensäure enthält, kommt entweder ohne Weiteres in den Handel oder wird, für die Citronensäurefabrikation meistens, am Gewinnungsorte durch Kochen in offenen kupfernen Kesseln eingedampft. Für die Darstellung der Säure in Deutschland kommt hauptsächlich der auf 60 Citrometergrade = 1,25 spec. Gewicht eingedickte italienische Citronensaft in Betracht. Dieser Saft bildet einen Handelsartikel, über den regelmässige Preisnotirungen in den Handelsberichten veröffentlicht werden. Der Preis wird für 1 Pipe auf Basis von 64 Unzen Citronensäure in der Imperialgallone angegeben. Da 1 Pipe 108 Imperialgallonen (zu 4,536 l) oder 490 l enthält und da ferner 1 Unze = 28,35 g ist, so enthält die Pipe Saft obiger Koncentration 196 kg Citronensäure. Auf diese Menge bezieht sich also die handelsübliche Preisangabe. Der koncentrirte Bergamottesaft wird meistens auf Basis von 48 Unzen Citronensäure in der Imperialgallone gehandelt. An Stelle der Angaben in englischem Maass und Gewicht empfiehlt es sich, den Gehalt des

Saftes in Grammen Citronensäure im Liter anzugeben. Wie aus den obigen Zahlen hervorgeht, entspricht der Saft mit 64 und 48 Unzen in der Imperialgallone einer Koncentration von 400 und 300 g Citronensäure im Liter.

Alle obigen Angaben beziehen sich auf die 3-basische mit einem Molekül Wasser krystallisirte Säure, also auf $C_6H_8O_7 + H_2O$, das Molekulargewicht der krystallisirten Säure ist mithin = 210.

Der dunkelbraune eingedampfte Citronensaft wurde früher nach dem specifischen Gewicht oder auf Grund einer einfachen Titration gekauft. Verfälschungen durch Zusatz von Salzen (eingedampftes Seewasser) und Säuren (z. B. Schwefelsäure) waren daher häufig. Die jetzt handelsübliche Bestimmung der Citronensäure im Saft ist von Warington (Journ. Chem. Soc. 1875, S. 925) näher beschrieben. Sie gründet sich auf die Schwerlöslichkeit des citronensauren Kalks. Es muss bei Ausführung der Bestimmung beachtet werden, dass der citronensaure Kalk nur in heissem Wasser schwer löslich ist, während er aus kalten Lösungen nicht ausfällt und auch von kaltem Wasser verhältnissmässig leicht wieder aufgelöst wird. Die Methode wird in folgender Weise ausgeführt:

15—20 ccm des nicht koncentrirten Saftes oder eine Menge, die 3 ccm des koncentrirten Saftes entspricht, werden genau mit reiner (etwa $^1/_5$ Normal-) Kalilauge neutralisirt. Die etwa 50 ccm betragende Lösung wird in einem Becherglase auf einer Asbestplatte zum Sieden erhitzt und mit einer zur Fällung sicher ausreichenden Menge von Chlorcalciumlösung versetzt. Die Masse wird dann in dem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase $^1/_2$ Stunde im schwachen Sieden erhalten. Der Niederschlag wird hierauf abfiltrirt und mit siedendem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden auf dem Wasserbade auf 10—15 ccm eingedampft, zur Beseitigung einer etwa aufgetretenen geringen Acidität mit einem Tropfen ganz verdünnten Ammoniaks versetzt, durch ein zweites, sehr kleines Filter abfiltrirt, das Filter 5 bis 6 mal mit kleinen Mengen siedenden Wassers ausgewaschen. (Zur Kontrole können Filtrat und Waschwasser noch ein drittes Mal eingedampft werden.) Die Niederschläge $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$ werden mit den Filtern vorsichtig im Platintiegel verascht. Die Asche wird in $^1/_5$ Normalsalzsäure gelöst und mit Alkalilauge zurücktitrirt.

Die Methode liefert nur unrichtige Resultate, wenn in dem Citronensaft in Folge einer Verfälschung andere Säuren vorhanden sind, die schwer lösliche Calciumsalze bilden. Die Gegenwart von Oxalsäure und Weinsäure wird dadurch erkannt, dass schon in der kalten neutralisirten Lösung durch Chlorcalcium ein Niederschlag gebildet wird. Die Gegenwart von Schwefelsäure, die durch Reduktion des gefällten

Gypses beim Veraschen Irrthümer hervorrufen kann, wird in dem mit Salzsäure versetzten Saft durch Chlorbaryum erkannt. Sind mehr als Spuren von Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen vorhanden, so muss die Citronensäurebestimmung nach der von Creuse angegebenen Methode ausgeführt werden (Chemic. news 1872 S. 50):

20 ccm des nicht eingedampften oder 3 ccm des koncentrirten Citronensaftes werden genau mit reiner (etwa $^1/_5$ Normal-) Kalilauge neutralisirt und sodann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 20—30 ccm Alkohol von 63 % aufgenommen. Man filtrirt die Kaliumcitratlösung von den ungelösten Salzen (Kaliumsulfat etc.) ab und wäscht den Rückstand mit wenig 63 %-igem Alkohol aus. Zu der Lösung, die nöthigenfalls nochmals mit einem Tropfen verdünnter Essigsäure oder verdünnten Ammoniaks neutralisirt wird, giebt man in geringem Ueberschuss eine neutrale alkoholische Lösung von Baryumacetat hinzu und versetzt noch mit dem doppelten Volumen von 95 %-igem Alkohol, rührt tüchtig um und lässt bis zum folgenden Tage stehen. Hierauf wird der Baryumcitratniederschlag $(C_6H_5O_7)_2Ba_3$ abfiltrirt und mit 63 %-igem Alkohol ausgewaschen. In dem mit Filter veraschten Niederschlage wird das Baryum entweder durch Wägung als Baryumsulfat oder durch Lösen in $^1/_5$ Normalsalzsäure und Titriren mit Alkalilauge bestimmt.

II. Betriebskontrolle.

Wenn auch Phosphorsäure, Thonerde und Eisen aus den Citronensäurelaugen leichter als aus Weinsäurelaugen entfernt werden können, so müssen die Hilfsmaterialien doch zur Vermeidung von Citronensäureverlusten frei von diesen Substanzen sein. Kreide und Kalk sollen überdies möglichst frei von Magnesia sein, weil die Laugen sonst durch Magnesiumsulfat verunreinigt werden.

Die Citronensäurebestimmung in Laugen und Abwasser wird nach Analogie der Saftanalyse vorgenommen. Freie Schwefelsäure bestimmt man wie in Weinsäurelaugen.

III. Endprodukt.

Die Citronensäure findet in der Färberei und Druckerei als Beize und Reservage Verwendung, sodann aber namentlich für Genusszwecke zur Herstellung von Brausepulvern, Limonaden, Fruchtessenzen, Marmeladen, Bonbons u. s. w. Ihres angenehmen sauren Geschmacks wegen ist sie für letzteren Zweck besonders geeignet, und findet deshalb auch in der Küche vielfach Verwendung. Auch in der Medicin, als Mittel

gegen Skorbut, Gicht u. s. w., wird die Citronensäure wie der Citronensaft verwandt.

Da in der Festigkeit, mit der von der krystallisirten Citronensäure das Molekül Krystallwasser zurückgehalten wird, Verschiedenheiten vorkommen, ist eine Titration zwar von Werth aber nicht ausschlaggebend für die Reinheitsbestimmung der Säure. Die Unterscheidung und Trennung von der Weinsäure wird mit Hülfe des schwer löslichen Kaliumbitartrats nach den Weinsäurebestimmungsmethoden vorgenommen. Zur Erkennung und Bestimmung etwa vorhandener Oxalsäure dient die Unlöslichkeit des Calciumoxalats in kalten Lösungen, aus denen Calciumcitrat nicht ausfällt.

Besondere Beachtung verdient, da die Säure vorwiegend für Genusszwecke verwandt wird, ein etwaiger Bleigehalt der Säure (vergl. Warington, Journ. Soc. Chem. Indust. 12, S. 97 und 222; Chem.-Ztg. 1893, S. 197). — Die Prüfung auf Reinheit erfolgt ebenso wie bei der Weinsäure.

Organische Farbstoffe.

Von

Prof. Dr. R. Gnehm in Zürich.

I. Künstliche organische Farbstoffe.

Erste Abtheilung.

Die in der Theerfarbenfabrikation zur Verwendung kommenden Rohprodukte und Halbfabrikate.

A. Rohprodukte aus dem Steinkohlentheer.

Einleitung. Die Grundlage für die Fabrikation der Theerfarben bildet der bei der Leuchtgas- und Koksfabrikation abfallende Theer. Die Aufarbeitung dieses Produktes ist niemals Gegenstand der Farbenfabriken selbst. Besondere industrielle Etablissements, die Theerdestillationen, besorgen eine vorläufige Zerlegung desselben in seine Hauptbestandtheile, welche dann zum Theil in den Farbenfabriken, zum grössten Theil aber noch in zweiten Fabriken (Anilinfabriken, Anthracenreinigungen) für die Darstellung von Farbstoffen vorbereitet werden.

1. Benzol $[C_6H_6]$[1]).

Das Benzol, ein für die Farbenindustrie sehr wichtiger Körper, bildet im reinen Zustande eine farblose, bei 80,5° siedende Flüssigkeit von 0,899 spec. Gew. bei 0°, von 0,8759 bei 22°.[2]) In der Kälte erstarrt es zu einer bei +3° schmelzenden Krystallmasse. Benzol löst sich, wenn auch wenig, in Wasser, und umgekehrt, vermag auch Benzol etwas Wasser aufzulösen. Beim Mischen von Wasser mit der entsprechenden Menge Benzol findet keine Volumenänderung statt. Das spec. Gewicht des Gemenges ist 0,9979 (bei 22°); das Quantum des aufgenommenen Benzols beträgt 0,082 Volumina auf 100 Volumina Wasser. Wird da-

[1]) Vergl. Bd. II, S. 726 ff.

[2]) W. Herz, Berl. Ber. 1898, S. 2669.

gegen Benzol mit Wasser gemischt, so bemerkt man eine Kontraktion: 1000 ccm Benzol und 2,11 ccm Wasser geben 1001,35 ccm. Die Menge des aufgenommenen Wassers beträgt 0,211 Volumina auf 100 Volumina Benzol. Das spec. Gewicht des Gemenges ist 0,8768 (bei 22°)[1]).

Unter der Bezeichnung „Benzol" benutzt man in der Technik Erzeugnisse von verschiedener Beschaffenheit. Für die Zwecke der Farbenindustrie kommen vorzugsweise folgende Handelssorten in Betracht.

Fast chemisch reines Benzol („reines Benzol", „Benzol für Blauöl)", wie es zur Darstellung von Resorcin, von reinem Nitrobenzol u. a. m. zur Anwendung gelangt, destillirt innerhalb 1°, erstarrt beim Abkühlen zu einer weissen, krystallinischen Masse und soll weder Schwefelkohlenstoff noch unnitrirbare Kohlenwasserstoffe enthalten.

90%-iges Benzol, 50%-iges Benzol sind Mischungen des Benzols mit höheren Homologen von solcher Zusammensetzung, dass bei der Destillation 90 resp. 50 Volumprocente bis 100° übergehen. Ausserdem verlangt man, dass beim Abdestilliren des Restes die Temperatur nicht über 120° steigen soll.

Man spricht überdies von „leichtem" und „schwerem" Benzol.

Die im Handel vorkommenden Rohbenzole sind vorzugsweise das 50%-ige und das 90%-ige. Dieselben zeigen bei der Destillation ungefähr folgendes Verhalten. Von 100 Theilen destilliren:

Volumprocente

	50%-iges Benzol	90%-iges Benzol
bis 85° C.	0	20
- 90° -	5	52
- 95° -	25	12
- 100° -	20	6
- 105° -	14	5
- 115° -	17	3
- 120° -	13	0
Summa	94	98

Selbstverständlich drücken obige Zahlen keineswegs den wirklichen Gehalt an Benzol aus. Neben Benzol enthalten diese Rohbenzole Toluol, Xylol und wohl auch höhere aromatische Kohlenwasserstoffe. In früherer Zeit wurden diese Rohbenzole direkt für die Darstellung der Anilinöle benutzt. Man stellte aus 50%-igem Benzol das Rothanilin, aus 90%-igem das Blauanilin dar. Heutzutage sind die Anforderungen,

[1]) W. Herz, Berl. Ber. 1898, S. 2669.

welche an die Aniline gestellt werden, erheblich gestiegen, und die Benzole werden deshalb vorher einer sehr sorgfältigen fraktionirten Destillation unterworfen.

Von dem Benzol, welches zur Fabrikation von Blauöl dient, verlangt man gegenwärtig, dass es ganz konstant innerhalb eines Thermometergrades überdestillirt, und beim Schütteln mit koncentrirter Schwefelsäure diese kaum merklich färbt.

Für die Darstellung von Rothanilin wird zur Zeit wohl kaum noch das rohe Gemenge von Benzol und Toluol verarbeitet, man stellt gewöhnlich aus den getrennten Produkten Anilin und Toluidin dar und mischt diese in dem passenden Verhältnisse. Man begnügt sich für diesen Zweck jedoch meistens mit einer weniger sorgfältigen Reinigung der Kohlenwasserstoffe. Im rohen Benzol kommen als stete Begleiter das Thiophen und die höheren Homologen desselben vor. Diese früher übersehenen Körper werden jetzt meist durch Behandlung mit koncentrirter Schwefelsäure entfernt.

Im Benzolvorlauf (den unter 80° siedenden Produkten) finden sich Schwefelkohlenstoff, Cyanmethyl, Aceton sowie andere Ketone, ausserdem aber Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

Ueber Nachweis und Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs im Handelsbenzol vergl. Bd. II, S. 730; über denjenigen des Thiophens Bd. II, S. 731.

Nachweis von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe.

Die höheren Fettkohlenwasserstoffe besitzen annähernd den Siedepunkt des Benzols und seiner Homologen und können diesen zuweilen beigemengt sein. Sie sind am leichtesten dadurch zu erkennen, dass sie sich nicht nitriren lassen. Behandelt man solches Benzol mit Salpeter-Schwefelsäure, so werden alle aromatischen Kohlenwasserstoffe in höher siedende Nitroderivate verwandelt, aus denen sich die unveränderten Fettkohlenwasserstoffe leicht durch Destillation abscheiden lassen. Ausführlicheres über Nachweisung von Petroleumbenzin in Theerbenzol Bd. II, S. 737 f.

Die technische Prüfung umfasst in der Regel die Bestimmung des spec. Gewichts, fraktionirte Destillation und etwa noch die Nitrirungsprobe (s. Bd. II, S. 729).

Die Ermittelung des spec. Gewichts erfolgt nach einer der bekannten Methoden.

Für die fraktionirte Destillation benutzt man einen Destillirkolben, der mit einem Kühler (oder einem einfachen Glasrohr) verbunden und mit einem Thermometer versehen ist, dessen Kugel sich gerade unterhalb des seitlichen Ansatzrohres befinden muss, wie es umstehende Figur 81 zeigt. 100 ccm Benzol werden langsam erhitzt.

Die Temperatur, bei welcher der erste Tropfen übergeht, wird abgelesen und die weitere Destillation so geleitet, dass stets nur einzelne Tropfen übergehen. Von 5 zu 5° liest man die überdestillirte Menge ab.

2. Toluol [C_7H_8].

Das reine Toluol bildet eine farblose, bei 111° siedende Flüssigkeit von 0,882 spec. Gewicht bei 0°, von 0,872 bei 15°. Es erstarrt in der Kälte nicht (Unterschied von Benzol) und löst sich beim Schütteln mit konc. Schwefelsäure und Erwärmen vollständig. In der Farben-

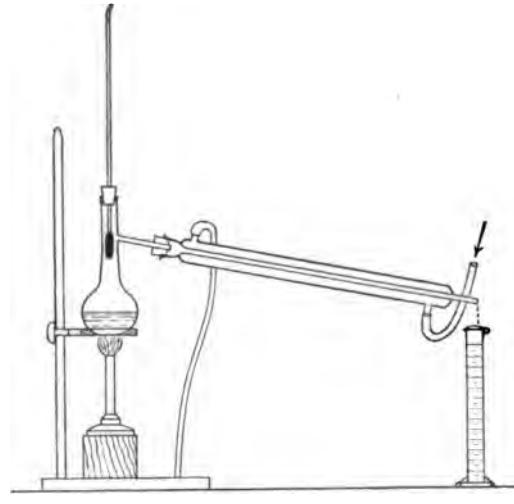


Fig. 81.

technik dient es zur Darstellung der Nitrotoluole, der Toluidine, des Benzylchlorids, Benzalchlorids und Benzotrichlorids, somit auch indirekt des Benzaldehyds und der Benzoësäure.

Für seine Untersuchung ist die Siedepunktsbestimmung und die fraktionirte Destillation (s. Benzol) maassgebend. Reines Handelstoluol muss innerhalb eines Grades überdestilliren.

3. Xylol [C_8H_{10}].

Es existiren drei isomere Xylole:

I. Orthoxylol. Farblose, bei 140—141° siedende Flüssigkeit, liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bei 102° schmelzende Orthotoluylsäure und wird durch Chromsäure vollständig verbrannt.

II. Metaxylol. Bei 137° siedende Flüssigkeit, wird durch verdünnte Salpetersäure nicht angegriffen, durch Chromsäure zu Isophtalsäure oxydirt.

III. Paraxylol. Farblose, bei 15° schmelzende Krystalle. Siedepunkt 136—137°. Verdünnte Salpetersäure oxydirt es zu Paratoluylsäure (Schmelzpunkt 178°), Chromsäure zu Terephtalsäure.

Das aus dem Steinkohlentheer durch fraktionirte Destillation abgeschiedene Xylol ist ein Gemenge der drei Isomeren.

Das Metaxylol ist jedoch stets in überwiegender Quantität vorhanden. Es macht von den meisten Xylolen nahezu 75 % aus, während von Paraxylol einige 20, von Orthoxylol meist nur einige Procente enthalten sind.

Ueber die Trennung der drei Xylole von einander vergl. Bd. II, S. 736.

Das Xylol dient zur Darstellung der gegenwärtig in grossem Maassstabe angewandten Xylidine. Bei seiner Untersuchung hat man sich an die oben angegebenen Siedepunkte zu halten.

Handelsxylol destillirt innerhalb 2°.

4. Naphtalin [$C_{10}H_8$].

Das Naphtalin bildet im reinen Zustande grosse farblose Krystallblätter von eigenthümlich unangenehmem Geruch und 1,158 spec. Gew. bei 18° C. Es schmilzt bei 79,2° und siedet bei 218°, sublimirt jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroleumäther, leicht löslich in Benzol und heissem Alkohol.

Das Naphtalin dient in der Farbentechnik zur Darstellung von Mono- und Dinitronaphtalin, der Naphtylamine, der Naphtole, Dioxynaphtaline, Amidonaphtole und der Phtalsäure.

Das gegenwärtig in den Handel kommende Naphtalin ist nahezu chemisch rein. Es soll völlig weiss und ohne Rückstand flüchtig sein, den richtigen Schmelzpunkt zeigen und nahezu vollständig innerhalb eines Thermometergrades destilliren. Durch Schütteln mit koncentrirter Schwefelsäure darf es nur wenig gefärbt werden. Ausführlicheres Bd. II, S. 738.

5. Anthracen [$C_{14}H_{10}$].

Das Anthracen bildet im ganz reinen Zustande farblose Tafeln mit schön blauer Fluorescenz. Es schmilzt bei 216,55° und siedet bei 351°. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich schwierig in Alkohol, Aether, Petroleumäther und kaltem Benzol, leicht dagegen in siedendem Benzol und Eisessig. Mit Pikrinsäure bildet es eine aus Benzol in rothen

Nadeln krystallisirende, bei 170° schmelzende Verbindung. Wird es in Benzollösnng längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt, so geht es in das in Benzol fast unlösliche, bei 244° schmelzende, polymere Paranthracen über. Durch oxydirende Agentien wird das Anthracen in Anthrachinon übergeführt.

Das Anthracen bildet, als Ausgangsmaterial für die Fabrikation des künstlichen Alizarins, eins der wichtigsten der in der Theerfarbenindustrie zur Verwendung kommenden Rohmaterialien. Die Reinheit des in den Handel kommenden Produktes ist ausserordentlich verschieden. Seine Analyse ist ausführlich beschrieben Bd. II, S. 741 ff.

Von qualitativen Untersuchungen ist die Prüfung auf das für die Alizarinfabrikation sehr nachtheilige Carbazol zu erwähnen. Es verräth sich die Gegenwart dieses Körpers durch die grüne Färbung, welche das fragliche Produkt beim Auflösen in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure zeigt.

6. Nitrobenzol [$C_6H_5NO_2$].

Das Nitrobenzol, wie dasselbe in der Theerfarbenindustrie Verwendung findet, ist nicht immer ein einheitliches Produkt. Man macht gewöhlich den Unterschied von leichtem und schwerem Nitrobenzol[1]) und bezeichnet mit ersterem Namen ein wirklich nahezu reines Nitrobenzol, mit letzterem ein Gemenge desselben mit Nitrotoluol und höheren Homologen. Das leichte Nitrobenzol wird aus nahezu reinem Benzol dargestellt und dient zur Fabrikation des Blauanilins, des Benzidins, der Metanilsäure und der Nigrosine.

Reines Nitrobenzol bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von bittermandelölartigem Geruch. Es besitzt ein spec. Gewicht von 1,209 bei 15° und einen Siedepunkt von 205°. In der Kälte erstarrt es zu einer bei + 3° schmelzenden Krystallmasse. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, mit starkem Alkohol, Aether und Benzol in jedem Verhältniss mischbar. Durch die meisten reducirenden Agentien, wie Zinn und Salzsäure, Eisen und Essigsäure etc. wird es in Anilin, durch Alkalilauge und Zinkstaub in Azobenzol übergeführt. Bei vorsichtiger Reduktion mit Zinkstaub und Wasser oder Natriumamalgam entsteht Phenylhydroxylamin.

Bei Untersuchung der Handelswaaren ist hauptsächlich der Siedepunkt maassgebend. Bei Destillation des Produktes muss man sich vor Ueberhitzung der Kolbenwände hüten, da sonst zuweilen Explosionen erfolgen.

---

[1]) Es bezieht sich dieser Ausdruck auf den Siedepunkt und nicht auf das spec. Gewicht.

Einige Proben von leichtem Nitrobenzol zeigten folgende Siedepunkts- und spec. Gewichtsverhältnisse.

Spec. Gew. bei 15°	I. 1,209	II. 1,2084	III. 1,2076
Von 100 Th. destillirten bis 204°	2	12	—
- 206°	86,2	82	80
- 208°	6,8	3,5	15
Summa	95	97,5	95

Nitrobenzol, welches zur Fabrikation der Blauöle dient, soll jedoch fast vollständig innerhalb eines Thermometergrades überdestilliren.

Das schwere Nitrobenzol enthält ausserdem o- und p-Nitrotoluol, öfters auch noch höhere Homologe. Ueber seine quantitative Zusammensetzung resp. Siedepunkt lässt sicht nichts Bestimmtes sagen, da sich diese je nach dem Zweck, zu dem es verwandt werden soll, richten. Im Allgemeinen hat es ein spec. Gewicht von 1,18 und siedet innerhalb der Grenzen von 220 bis 240°.

7. Nitrotoluol [$C_7 H_7 NO_2$].

Von den drei isomeren Nitrotoluolen kommen für die Technik nur zwei in Betracht, nämlich:

I. Orthonitrotoluol. Gelbliche, bei 222 bis 225° siedende Flüssigkeit.

II. Paranitrotoluol. Farblose, bei 54° schmelzende Krystalle. Siedepunkt 236°.

Beide Isomere bilden sich beim Nitriren des Toluols, und durch Einhalten gewisser Kunstgriffe gelingt es, überwiegend die eine oder andere Verbindung zu erhalten. Die Metaverbindung entsteht nur in verschwindend kleiner Menge und ist für die Technik bedeutungslos.

Ortho- und Paranitrotoluol kommen gegenwärtig im Zustande ziemlicher Reinheit in den Handel. Für ersteres ist der Siedepunkt, für letzteres der annähernde Schmelzpunkt maassgebend.

Orthonitrotoluol dient zur Darstellung des Orthotoluidins und des Tolidins. Die Paraverbindung hat zur Darstellung einiger Farbstoffe Verwendung gefunden.

8. Nitronaphtalin [$C_{10} H_7 NO_2$].

Von den bekannten Nitroderivaten des Naphtalins kommt nur die α-Modifikation des Mononitronaphtalins zur technischen Verwendung. Das α-Nitronaphtalin dient ausschliesslich zur Darstellung des α-Naphtyl-

amins. Es bildet im reinen Zustande gelbe, in Alkohol und Aether leicht lösliche, in Wasser unlösliche Prismen vom Schmelzpunkt 61°. Es siedet bei 394°. Für das technische Produkt ist der Schmelzpunkt maassgebend.

9. Dinitrobenzol $[C_6H_4(NO_2)_2]$.

Nur die Meta-Modifikation des Dinitrobenzols findet technische Verwendung. Sie dient fast ausschliesslich zur Herstellung des Phenylendiamins, dem Zwischenprodukt für die Darstellung des Chrysoïdins und des Phenylenbrauns und anderer Farbstoffe.

Im reinen Zustande bildet das Metadinitrobenzol lange, fast farblose, bei 90° schmelzende Nadeln. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser.

Das technische Produkt bildet gewöhnlich mehr oder weniger reine, gelblich gefärbte Krystallkuchen. Es darf nicht stark mit Mononitrobenzol verunreinigt sein, welches sich leicht durch den Geruch und durch den niedrigeren Schmelzpunkt des Produktes verräth, und soll neutral und im Alkohol klar löslich sein.

Geringe Verunreinigungen mit den beiden höher schmelzenden Isomeren Ortho und Para dürfen vernachlässigt werden. Ein häufig vorkommender Gehalt von mechanisch anhaftender Salpetersäure ist zu berücksichtigen. Zur Untersuchung bestimmt man den Schmelz- und Erstarrungspunkt.

Das Dinitrobenzol wird durch Behandlung von Nitrobenzol mit Salpeterschwefelsäure bei erhöhter Temperatur dargestellt.

10. Dinitrotoluol $[C_7H_6(NO_2)_2]$.

Das durch energische Behandlung des Toluols mit Salpeterschwefelsäure dargestellte Dinitrotoluol besteht hauptsächlich aus der unsymmetrischen Metaverbindung ($CH_3 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$, Schmelzpunkt 70,5°). Es findet zur Darstellung des Toluylendiamins Verwendung, welches in ähnlicher Weise wie das Phenylendiamin zur Erzeugung gelber und brauner Farbstoffe benutzt wird. Es kommt in Form von gelb gefärbten Kuchen in den Handel, welche nicht ölig und möglichst frei von dem Geruch der Monoderivate sein sollen.

11. Anilinöl.

Die unter der Bezeichnung „Anilinöl“ im Handel vorkommenden Produkte sind je nach dem Zweck, für welchen sie dienen sollen, von verschiedener Zusammensetzung. Ausser dem Anilin kommen die isomeren Toluidine, sowie die Xylidine in den Handelsprodukten vor, und

es ist von grosser Wichtigkeit, die einzelnen Bestandtheile qualitativ und quantitativ zu kennen.

Bevor wir auf die Untersuchung der technischen Produkte eingehen, wird hier eine nähere Beschreibung der einzelnen, als Gemengtheile vorkommenden Basen am Orte sein.

a) Anilin [$C_6H_5NH_2$].

Das reine Anilin bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruch, welche sich an der Luft allmählich braun färbt. Es erstarrt in der Kälte zu einer blättrigen, bei -8^0 schmelzenden Krystallmasse, besitzt ein spec. Gewicht von 1,036 bei 0^0, von 1,0267 bei 15^0, von 1,0158 bei 22^0 und siedet bei 184^0 [1]). Das Anilin mischt sich mit Alkohol und Aether.

Schüttelt man es mit Wasser, so löst letzteres etwas davon auf. Andererseits wird aber auch das Anilin dadurch wasserhaltig. Dieser Umstand ist namentlich von Wichtigkeit, weil das Anilin der Technik mit Wasserdämpfen destillirt und von den Destillationswässern abgeschieden wird. Die gegenseitigen Löslichkeitsverhältnisse von Anilin und Wasser hat Alexejeff in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Temperatur	100 Theile Wasser lösen Anilin	Temperatur	100 Theile Anilin lösen Wasser
16^0	3,1	8^0	4,6
56^0	3,5	25^0	4,98
82^0	5,1	39^0	5,43
		68^0	6,04

Mischt man Wasser mit der entsprechenden Menge Anilin (bei 22^0), so findet nach W. Herz (Ber. 1898, 2669) keine Volumveränderung statt; die Menge des gelösten Anilins beträgt 3,481 Volumina auf 100 Volumina Wasser, und das spec. Gewicht der Lösung ist 0,9986. Beim Mischen von Anilin und Wasser findet dagegen eine Kontraktion statt: 1000 ccm Anilin und 52,22 ccm Wasser ergaben 1049,55 ccm [2]).

Die Lösung des Anilins ist ohne Wirkung auf geröthetes Lackmus-

[1]) Dieser Siedepunkt bezieht sich auf den mittleren Barometerstand von 760 mm und ein ganz im Dampf befindliches Thermometer. Unter den gewöhnlichen Bedingungen der Siedepunktsbestimmung wird man, je nach dem Barometerstand, 181—183° beobachten.

[2]) Die Versuche werden folgendermaassen angestellt. Zu 1000 ccm des in einer langhalsigen Flasche befindlichen Lösungsmittels lässt man von einer gewogenen Menge der zu lösenden Flüssigkeit durch einen Hahn soviel hinzufliessen, dass ein sicherer Ueberschuss vorhanden ist.

papier. Gleichwohl ist das Anilin eine gut charakterisirte Base, welche sich mit einem Molekül einer einbasischen Säure zu gut krystallisirbaren Salzen verbindet. Dieselben zeigen sämmtlich saure Reaktion, selbst wenn sie einen Ueberschuss der Base enthalten. Man kann deshalb in denselben den Säuregehalt alkalimetrisch titriren, gerade als ob die Säure frei wäre. (Vgl. Lunge, Dingl. Journ. **251**, 40 und Chem. Ind. 1893, 90.)

Zur Erkennung von freiem Anilin bei Gegenwart eines Anilinsalzes kann das Verhalten des ersteren zu Kupfersulfat dienen. Eine völlig säurefreie Kupfersulfatlösung wird durch freies Anilin grünlich-braun gefärbt, während Anilinsalze diese Reaktion nicht zeigen. Es bietet diese Reaktion, welche ziemlich empfindlich ist, ein einfaches Mittel, um Anilin genau mit einer Säure zu neutralisiren.

Das Verhalten des freien Anilins zu gewissen Azofarbstoffen, namentlich zu dem sogenannten Kongoroth (siehe unten und Bd. I, S. 78), kann ebenfalls zu seiner Erkennung sowie zu seiner acidimetrischen Bestimmung dienen. Das Kongoroth wird durch Säuren blau gefärbt, freies Anilin stellt die rothe Farbe wieder her, man kann letzteres daher unter Benutzung jenes Farbstoffes als Indikator mit Normalsäure titriren. Der Titer ist am besten auf reines Anilin zu stellen. Gleichzeitig vorhandenes Ammoniak oder andere freie Alkalien können in einer besonderen Probe mittelst Lackmus titrirt und in Abrechnung gebracht werden.

Die Resultate, die nach dieser Methode erhalten werden, sind wenig genau, sicherer ist es immer, das Anilin mit Natriumnitrit zu titriren (siehe unten bei Natriumnitrit).

Von den Salzen des Anilins zeichnet sich das Sulfat durch Schwerlöslichkeit aus, während das Chlorhydrat in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Das Anilin zeigt folgende Reaktionen:

Eine wässerige (nicht saure) Anilinlösung wird durch unterchlorigsaure Salze violett gefärbt. (Runges' Reaktion.)

Eine Lösung von Anilin in koncentrirter Schwefelsäure nimmt durch ein Körnchen Kaliumbichromat zuerst eine rothe, dann eine blaue Färbung an. (Beissenhirz'sche Reaktion.)

Kaliumbichromat erzeugt in einer sauren Anilinsulfatlösung einen dunkelgrünen Niederschlag, welcher auf weiteren Zusatz des Reagens violettschwarz wird (Anilinschwarz). Beim Erhitzen destillirt bei 127° schmelzendes Chinon über.

Mit Eisessig erhitzt wird das Anilin in bei 112° schmelzendes Acetanilid übergeführt.

Der Werth aller dieser Reaktionen ist übrigens zweifelhaft, wenn es gilt, das Anilin in einem Gemisch von verschiedenen Basen nachzuweisen.

b) Toluidin [$C_7H_7NH_2$].

I. Orthotoluidin. Farblose, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit von 1,000 spec. Gew. bei 16° und einem Siedepunkt von 198°.

Die Wasserlöslichkeit ist einigermaassen dem Anilin analog. Ebenfalls gut charakterisirte Base, mit krystallisirbaren, sauer reagirenden Salzen, welche im Allgemeinen das Verhalten der Anilinsalze zeigen.

Das Chlorhydrat ist leichter löslich, als das des Anilins, dagegen zeichnen sich das Nitrat und das Pikrat wieder von den entsprechenden Anilinverbindungen durch Schwerlöslichkeit aus. Das Oxalat löst sich in 250 Theilen Aether. (Unterschied vom Paratoluidin und vom Anilin.) Beim Kochen mit Eisessig liefert es ein bei 107° schmelzendes Acetylderivat.

Das Orthotoluidin verhält sich in saurer schwefelsaurer Lösung gegen Chromsäure dem Anilin ähnlich, indem es eine dem Anilinschwarz analoge Substanz bildet. Beim Kochen entweicht bei 67° schmelzendes Toluchinon. (Nietzki.)

Wird eine Lösung von Orthotoluidin mit Aether geschüttelt, dann tropfenweise Chlorkalklösung hinzugefügt, wieder geschüttelt, schliesslich der Aether abgehoben und mit schwachsaurem Wasser zusammengebracht, so nimmt dieses eine purpurrothe Färbung an. (Rosenstiehl.)

Bringt man eine schwachsaure Orthotoluidinlösung mit reinem Paratoluylendiamin zusammen und fügt Eisenchlorid hinzu, so entsteht eine intensiv smaragdgrüne Färbung. (Nietzki.)

II. Metatoluidin. Kommt im Anilinöl nur spurenweise vor, und seine Gegenwart kann meist völlig vernachlässigt werden. Es ist dem Vorigen sehr ähnlich, siedet bei 197° und hat ein specifisches Gewicht von 0,998 bei 25°.

Wesentlich unterscheidet es sich durch den niedrigeren Schmelzpunkt seines Acetylderivates (65,5°). Die sonstigen Reaktionen desselben sind noch wenig studirt. Bei der Oxydation liefert es, gleich dem Orthotoluidin, Toluchinon.

III. Paratoluidin. Farblose, bei 45° schmelzende Blättchen. Siedepunkt 198°. Spec. Gew. 1,046. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Seine Reaktion ist neutral, die der Salze sauer. Von letzteren ist das Chlorhydrat etwas schwerer löslich als beim Orthotoluidin und Anilin. Pikrat und Nitrat sind leichter löslich. Dagegen zeichnet sich das Oxalat durch schwierigere Löslichkeit in Wasser und fast gänzliche Unlöslichkeit in Aether aus. Beim Kochen mit Eisessig giebt es ein bei 145° schmelzendes Acetylderivat.

Wird eine nicht zu saure Paratoluidinlösung vorsichtig mit Kalium-

bichromat versetzt, so scheidet sich ein braunschillernder krystallinischer Niederschlag ab, welcher sich mit schmutzig violetter Farbe in Alkohol löst. In verdünnten Lösungen entsteht eine röthlich violette Färbung. Beim Kochen mit einem Kaliumbichromatüberschuss findet keine Chinonbildung statt.

Ortho-, Meta- und Paratoluidin entstehen neben einander, wenn man Toluol nitrirt und das Gemisch mit Essigsäure oder Salzsäure und Eisen reducirt. Ein solches Gemenge enthält gewöhnlich Orthotoluidin in überwiegender Menge, daneben ziemlich viel Paratoluidin und nur geringe Mengen von Metatoluidin. Setzt man ein solches Gemenge der Winterkälte aus, so krystallisirt ein grosser Theil des Paratoluidins heraus.

Ist eine vollständige Trennung erwünscht, namentlich wo es sich um Darstellung von möglichst reinem Orthotoluidin handelt, so ist die von Rosenstiehl vorgeschlagene Trennungsmethode durch partielle Sättigung die technisch am leichtesten ausführbare. Diese Methode beruht auf der Thatsache, dass das Paratoluidin stärkere basische Eigenschaften besitzt, als das Orthotoluidin. Fügt man zu einem Gemenge beider Basen soviel Schwefelsäure, dass nur ein Theil derselben dadurch gesättigt ist, so wird sich die Säure vorzugsweise auf das Paratoluidin werfen und man erhält durch Uebertreiben des Restes mit Wasserdampf ein an Orthotoluidin reicheres Produkt. Durch öfteres Wiederholen gelingt es, ein nahezu chemisch reines Orthotoluidin zu erzielen, während aus dem an Paratoluidin reicheren Rückstand das letztere durch Krystallisation abgeschieden werden kann. Völlig rein erhält man das Orthotoluidin nur durch Krystallisation seines Nitrats. (Schad, Berichte VI, 1361.)

c) Xylidin $[C_8H_9NH_2]$.

Die Theorie lässt die Existenz von 6 Isomeren Xylidinen zu, welche sämmtlich bekannt sind. In dem rohen Xylidin, welches durch Nitriren des rohen Xylols und Reduktion des Nitroxylols dargestellt wird, kommen vier dieser Xylidine vor. Von diesen bilden jedoch zwei die Hauptmenge, während die beiden andern zu vernachlässigen sind.

I. Metaxylidin. ($NH_2 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4$.) Bildet etwa 70 Procent des käuflichen Xylidins. Siedepunkt 212°. Spec. Gew. 0,9184 bei 25°. Bildet ein ziemlich schwerlösliches, gut krystallisirendes Chlorhydrat.

II. Paraxylidin. ($NH_2 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 5$.) Siedepunkt 215° (bei 739 mm B.). Spec. Gew. 0,980 bei 15°. Es bildet etwa 20 Proc. des käuflichen Xylidins. Führt man ein Gemisch beider Basen durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in die Sulfosäuren über, so

krystallisirt beim Vermischen mit Wasser nur die Sulfosäure des Metaxylidins heraus. Aus dieser kann die Base durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck wieder hergestellt werden. Paraxylidin bildet eine leicht lösliche Sulfosäure, deren Natronsalz schön krystallisirt. Letzteres liefert bei trockener Destillation Paraxylidin. (Nölting, Witt und Forel, Berichte XVIII, 2664.)

Technische Anilinöle.

Die technischen Anilinöle werden nur in einigen grösseren Farbenfabriken selbst dargestellt, im Uebrigen sind sie meistens das Produkt besonderer Fabriken, der Anilinfabriken.

Obwohl es ausserordentlich wichtig ist, die Zusammensetzung eines Anilinöls quantitativ und qualitativ genau zu kennen, so fehlt es in der Praxis bis jetzt fast gänzlich an zuverlässigen analytischen Methoden, welche die Bestimmung aller einzelnen Bestandtheile ermöglichen.

In den meisten Fällen begnügt man sich mit der specifischen Gewichts- und Siedepunktsbestimmung, und sucht im Uebrigen empirisch festzustellen, ob das fragliche Oel zu dem bestimmten Zweck tauglich ist oder nicht.

Da die Siedepunktsbestimmung wohl das wichtigste Mittel ist, um beispielsweise in einem Gemisch von Anilin und Toluidin die beiden Komponenten annähernd zu bestimmen, so wollen wir die Art und Weise ihrer Ausführung etwas näher besprechen. Es genügt hier durchaus nicht, die Temperaturgrenzen festzustellen, innerhalb welcher das fragliche Produkt überdestillirt, es müssen vielmehr die Quantitäten ermittelt werden, die bei einer gewissen Temperatur übergehen.

Am zweckmässigsten bedient man sich der bekannten Fraktionirkolben, welche mit einem passenden Kühler versehen auf ein Sandbad gesetzt werden. Als Vorlage dienen graduirte Cylinder, welche in Kubikcentimeter getheilt sind. In den Hals taucht ein Thermometer derart, dass die Kugel sich etwa ein Centimeter unterhalb des seitlich angesetzten Ausflussrohrs befindet. Man wendet 100—200 ccm des Oels an und fängt bei langsamer Destillation die von Grad zu Grad übergehende Menge in einem besonderen Cylinder auf. Die zuerst übergehenden Tropfen werden dabei unberücksichtigt gelassen, da das Thermometer nicht sogleich die Temperatur des Dampfes annimmt. Dabei ist gleichzeitig auf einen Gehalt an Wasser Rücksicht zu nehmen, welches mit den ersten Partieen überdestillirt. Es existiren gegenwärtig besondere Anilinthermometer im Handel, deren Skala erst bei 150° anfängt und in $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ Grade getheilt ist.

Man würde einen grossen Fehler begehen, wenn man aus den übergehenden Mengen einer Fraktion direkt auf den Procentgehalt an einer

bei derselben Temperatur siedenden Substanz schliessen wollte. Die ganze Bestimmung hat vielmehr nur einen relativen Werth. Will man z. B. den Gehalt eines Gemisches von Anilin und Toluidin annähernd bestimmen, so würde man zweckmässig folgendermaassen verfahren müssen. Man bereitet sich verschiedene Gemische beider Basen von bekanntem Gehalt, destillirt diese für sich und beobachtet, welches derselben der zu untersuchenden Substanz in der Quantität der einzelnen Fraktionen am nächsten kommt. Dabei ist möglichst in demselben Gefäss, mit demselben Thermometer und unter demselben Barometerstand zu arbeiten. Auch ist es nöthig, stets möglichst dieselbe Geschwindigkeit im Destilliren einzuhalten. (Man destillirt meist 100 ccm in einer halben Stunde über.) Bei einiger Uebung wird man bald dasjenige Basengemisch herausfinden, dessen Zusammensetzung mit der des zu untersuchenden Oels annähernd übereinstimmt. Bei gewissen, stets wiederkehrenden Untersuchungen wählt man ein Anilinöl, welches den gestellten Anforderungen entspricht, als Typ, und betrachtet diejenigen Produkte als brauchbar, welche unter naheliegenden Verhältnissen destilliren.

Ausser den Siedepunktsbestimmungen sind noch die Bestimmungen des specifischen Gewichtes üblich, doch ist der Werth derselben noch mehr relativ als der der ersteren. Im Allgemeinen steht das specifische Gewicht im umgekehrten Verhältniss zum Siedepunkt.

Eine Verunreinigung von Anilinölen mit Nitrobenzol und Kohlenwasserstoffen, welche zuweilen vorkommt, lässt sich am leichtesten an der unvollkommenen Löslichkeit derselben in verdünnter Salzsäure erkennen, mit noch grösserer Schärfe, wenn man die saure Lösung mit Aether ausschüttelt und diesen verdunstet.

Die Bestimmung der Feuchtigkeit in Anilin, o- und p-Toluidin geschieht nach O. Dobriner und W. Schranz (Zeitschr. f. anal. Chem. 34, 740) durch Ermittelung des Verbrauchs an Bromirungslauge nach Reinhardt (s. unten) in gleichen Gewichtsmengen der ungetrockneten und getrockneten Substanz. Es verbrauche die ungetrocknete Substanz a ccm, die getrocknete b ccm, so berechnet sich der Feuchtigkeitsgehalt F aus der Gleichung:

$$a : b = (100 - F) : 100.$$

Es ist hierbei gleichgiltig, ob die betreffenden Substanzen, abgesehen vom Wassergehalt, rein oder Gemische von Anilin und Toluidin sind; denn in den getrockneten Substanzen ist das Verhältniss der Komponenten dasselbe wie in den ungetrockneten.

Anilin und o-Toluidin lassen sich leicht durch (am besten zweimalige) Behandlung mit geglühtem kohlensauren Kali vollkommen ent-

wässern. Dagegen gelingt es nicht, p-Toluidin durch Behandeln mit geschmolzenem Aetzkali bei circa 50° wasserfrei zu erhalten; auch scheint bei dieser Behandlung das p-Toluidin nicht ganz intakt zu bleiben. Für die Zwecke der Technik genügt es, da das p-Toluidin des Handels nur geringe Mengen Anilin enthält, das p-Toluidin zu destilliren und die Destillation zu unterbrechen, sobald 10% Destillat erhalten sind. Der im Destillationskolben verbleibende Antheil ist als wasserfrei zu betrachten.

Blauanilin.

Für die Umwandlung des Rosanilins in Anilinblau (Triphenylrosanilin) wird ein möglicht reines Anilin angewandt, da die höheren Homologen desselben meist trübe, röthliche Töne erzeugen. Die Fabrikation dieses Produktes ist gegenwärtig denn auch derart vervollkommnet, dass das zur Zeit in den Handel kommende Blauanilin als fast chemisch reines Anilin zu betrachten ist.

Das spec. Gewicht des Blauöls schwankt zwischen 1,0265 und 1,0267 bei 15° C. Es sollen von einem guten Blauöl 97 — 98 Proc. innerhalb 1—1½ Thermometergraden übergehen. Die Siedetemperatur richtet sich nach dem Barometerstand und liegt zwischen 181—183° C. 10 ccm des Oels sollen mit 50 ccm Wasser und 40 ccm Salzsäure eine völlig klare Lösung geben. Einige geringwerthigere Blauölmuster zeigten folgende Siedepunkte und specifische Gewichtsverhältnisse.

Spec. Gew. bei 15°	1. 1,0260	2. 1,0252	3. 1,0256	4. 1,0260	5. 1,0260
Es gingen über					
Volumprocente bis 180°	1	2	2	3	1
- - 181°	2	4	4	4	4
- - 182°	93	83	89	88	92
- - 183°	2	7	2	2	2
- - 184°	—	2	—	—	—
Summa	98	98	97	97	99

A. Liebmann und A. Studer (J. Chem. 1899, 110) bestimmen Wasser, Schwefel, das spec. Gewicht, den Siedepunkt und die Löslichkeit in Salzsäure in folgender Weise. Wasser und Siedepunkte können in einer Operation gefunden werden. Zu diesem Zwecke destillirt man 100 ccm Oel aus einem gewöhnlichen Kolben und fängt die ersten 10 ccm in einem engen, graduirten Cylinder von 15 ccm Inhalt auf. Hierauf versetzt man mit 1 ccm gesättigter Kochsalzlösung, schüttelt und liest ab. 0,3% Wasser werden auf diesem Wege nicht mehr gefunden. Nun

destillirt man weiter und fängt von 10 zu 10 ccm auf. Es sollen 80 % des Oeles innerhalb $^1/_2{}^0$ übergehen. Vom Destillat bestimmt man das spec. Gewicht, welches bei 15° 1,0265 bis 1,027 betragen soll.

Um allfällig vorhandene nicht basische Verunreinigungen zu entdecken, bestimmt man die Löslichkeit in verdünnter Salzsäure.

Durch Kochen des zu untersuchenden Oeles am Rückflusskühler wird der Schwefel in Schwefelwasserstoff übergeführt und zur Bestimmung der letztere durch Einleiten von Kohlensäure in titrirte Silberlösung übergetrieben. Die filtrirte Lösung wird zurücktitrirt.

Maurice François[1]) empfiehlt eine volumetrische Bestimmung des Anilins in Lösung, welche auf die Bildung von Tribromanilin gegründet ist. Als Indikator dient Indigosulfosäure, welche sich entfärbt, wenn das Anilin durch Bromwasser völlig in Tribromanilin umgewandelt ist. Das Anilin kann frei oder als Chlorhydrat bei einem Ueberschuss von Salzsäure titrirt werden, und zwar in Form einer Lösung von ca. 0,01 g Anilin in 1 Liter. Das zur Untersuchung benutzte Bromwasser muss ca. 5 g Brom per 1 Liter enthalten; dessen Wirkungswerth wird durch Einstellen auf arsenige Säure mit Hilfe von Indigo als Indikator oder auf eine Lösung von reinem Anilinchlorhydrat (1,392 g im Liter) ermittelt.

Mit Arsensäure oder Quecksilberchlorid erhitzt, dürfen aus dem Blauanilin neben schwarzvioletten, in Wasser unlöslichen Farbstoffen nur ganz geringe Spuren von Rosanilin entstehen.

Das Blauanilin wird durch Reduktion von möglichst reinem Nitrobenzol dargestellt. Die Hauptschwierigkeit bei seiner Fabrikation besteht in der Herstellung eines sehr reinen Benzols.

Anilinsalz (salzsaures Anilin) stellt grosse, meist etwas grau oder graugrün gefärbte Blätter oder Nadeln dar, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, bei 192° schmelzen und sich bei höherer Temperatur unverändert verflüchtigen.

Die Lösung in Wasser soll klar sein, Safrosinpapier nicht entfärben und von Chlorbaryumlösung nicht oder nur schwach getrübt werden. Allfällig vorhandenes freies Anilin weist man mit völlig säurefreier Kupfersulfatlösung nach (s. S. 746), welche durch die geringste Menge Anilin grünlichbraun wird, während Chlorhydrat diese Färbung nicht hervorruft.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit werden 5 g bis zur Gewichtskonstanz (ca. 24 Stunden) im Exsikkator getrocknet. Der Gewichtsverlust soll höchstens 1 % betragen. Das mittelst Ammoniak aus der

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 9, 821.

wässerigen Lösung abgeschiedene und mit gepulvertem Natriumhydroxyd getrocknete Anilin soll wie „Blauanilin“ destilliren.

Man prüft ferner auf den Schmelzpunkt.

Den Gehalt bestimmt man durch Titration und löst zu diesem Zwecke eine gewogene Menge in Wasser, fügt Phenolphtaleïn hinzu und versetzt bis zur schwachen Rothfärbung mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge.

Auch die Reinhardt'sche Methode (s. S. 754) kann zur Untersuchung der Salze des Anilins (und der Toluidine) angewandt werden. Die Bestimmung hat mit den wasserfreien, über Schwefelsäure getrockneten Substanzen zu geschehen.

Für das Anilinsalz geht die Reinhardt'sche Formel über in die folgende:

$$X = 2{,}5102\,VT - 1{,}5102\,A$$

In dieser bedeutet:

A die angewandte Menge Anilinsalz,

X die darin vorhandene Menge salzsaures Anilin,

T den Titer der Bromlauge auf reines salzsaures Anilin, auch aus dem Anilintiter t durch Multiplikation mit $\frac{129{,}5}{93}$ zu erhalten,

V die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Bromlauge.

Um die freie Säure zu ermitteln, wird eine Lösung von 5 g des Salzes in 10 ccm Wasser mit 5 Tropfen einer Krystallviolettlösung (1 : 1000) versetzt und mit einer genau gleich zubereiteten Lösung eines reinen Salzes verglichen: man titrirt mit $^1/_{10}$ wässeriger Anilinlösung, bis die Färbung beider Lösungen gleich ist[1]).

Anilinsalz wird in grossen Mengen zur Erzeugung von Anilinschwarz, zur Darstellung von Diphenylamin u. a. m. gebraucht.

Rothanilin.

Die Fabrikation des Rosanilins (Fuchsins) beruht bekanntlich auf der Oxydation eines Gemisches von Anilin und Toluidin mit Arsensäure oder Nitrobenzol. Das unter dem Namen „Anilin für Roth“ in den Handel kommende Anilinöl enthält nahezu auf 1 Theil Anilin 2 Theile Toluidin, und zwar meistens gleichviel an Ortho- und Para-Toluidin.

Ueber die vortheilhafteste Zusammensetzung eines Rothöls sind die Meinungen getheilt, doch haben die Untersuchungen von Fischer dargethan, dass ein Gemenge von Anilin und Orthotoluidin kein Rosanilin erzeugt, wohl aber ein Gemenge von Paratoluidin mit Anilin, und dass

[1]) A. Liebmann und A. Studer, Journ. Chem. **1899**, 110.

schiesslich das Orthotoluidin an der Reaktion nur Theil nimmt, wenn gleichzeitig Paratoluidin zugegen ist. Demnach würde ein Gemenge von gleichen Molekülen Orthotoluidin, Paratoluidin und Anilin das günstigste Verhältniss sein. Wirklich kommt die Zusammensetzung der meisten Rothöle diesem Verhältniss sehr nahe.

Das zur Verwendung kommende Rothöl soll ein spec. Gewicht von 1,006—1,009 bei 15° besitzen. Man verlangt ferner, dass es zwischen 182° und 198° ziemlich vollständig überdestillire, also frei von Xylidin und höher siedenden Basen sei. Es soll sich ferner in verdünnter Salzsäure fast klar lösen.

Einige den Anforderungen für den Arsensäureprocess entsprechenden Rothöle zeigten folgende Destillations- und Dichtigkeitsverhältnisse.

Spec. Gewicht bei 15°	I. 1,009	II. 1,008
Es destillirten Volumprocente:		
bis 189°	27	19
- 191°	39	38
- 193°	17	22
- 195°	7	6
- 197°	5	6
- 199°	2	3
Summa	97	97

Durch Bestimmung der Siedetemperatur lässt sich zwar das Verhältniss von Anilin und Toluidin im Rothöl annähernd bestimmen, nicht aber das Verhältniss der beiden isomeren Toluidine zu einander. Für die Bestimmung der letzteren sind verschiedene Methoden vorgeschlagen, doch haben dieselben stets nur einen relativen Werth.

Das Paratoluidin kann man nach dem von Merz und Weith angegebenen Verfahren in Form seiner schwer löslichen Acetylverbindung abscheiden und wägen. Man kocht zu diesem Zweck etwa 10 bis 15 g des Oels mit der vierfachen Menge Eisessig 12 Stunden lang im Rückflusskühler und giesst dann die Masse in die achtzigfache Wassermenge des angewandten Oeles ein. Dabei scheidet sich das Acetylderivat des Paratoluidins aus und kann nach längerem Stehen abfiltrirt, getrocknet und gewogen werden.

Diese Methode ist keineswegs genau und nur dann verwendbar, wenn man vergleichende Versuche mit bekannten Gemischen anstellt.

Die Methode zur Analyse der Anilinöle von H. Reinhardt (Chem.-Ztg. 1893, 413) beruht darauf, dass

1. beim Behandeln mit einem Gemisch von Bromkalium und brom-

saurem Kalium in verdünnter saurer Lösung Anilin Tribromanilin, o- und p-Toluidin dagegen nur Dibromsubstitutionsprodukte liefern,

2. dass unter bestimmten Bedingungen aus der salzsauren Lösung der drei Basen durch Oxalsäure zunächst p-Toluidin, dann Anilin gefällt wird, während o-Toluidin in Lösung bleibt.

In den aus den abgeschiedenen Oxalaten gewonnenen Oelen wird das Verhältniss von Anilin zu p-Toluidin durch Titriren mit Bromirungslauge bestimmt.

I. Bestimmung des Anilins, o- und p-Toluidins, sowie des Anilins in Gemischen mit o- oder p-Toluidin oder beiden Toluidinen.

Darstellung der Bromirungslauge aus 480 g Brom, 336 g Kalihydrat (100 %-ig) und 1 l Wasser; nach ca. 2- bis 3-stündigem mässigem Kochen wird auf 9 l verdünnt. Unterbromigsaures Salz darf nicht vorhanden sein.

Zur Titerstellung sowohl wie zu den Analysen werden ca. 1,5 bis 2 g Oel in 100 ccm Bromwasserstoffsäure[1]) von 1,45—1,48 spec. Gewicht und 1000 ccm destillirtem Wasser gelöst und Bromirungslauge so lange zugegeben, bis Jodkaliumstärkepapier überschüssiges Brom anzeigt.

Der Titer der Bromlauge bleibt ziemlich konstant.

Für technische Anilinöle berechnet man den Anilingehalt nach der Formel:

$$x = 2{,}3777\ v\ t - 1{,}3777\ a \text{ und } p\,\% = \frac{x \cdot 100}{a}$$

worin x das in der angewandten Oelmenge a enthaltene Anilin, v das verbrauchte Volum Bromirungslauge und t deren Anilintiter bedeutet. a — x ist alsdann die Menge der im Anilinöl vorhandenen Toluidine.

II. Bestimmung des p-Toluidins in Gemischen mit Anilin- oder o-Toluidin oder beiden Basen.

Um ein genaues Resultat zu erhalten, muss man mehr Oxalsäure anwenden als der vorhandenen p-Toluidinmenge entspricht. Diese muss deshalb durch einen Vorversuch annähernd ermittelt werden. Am zweckmässigsten ist es, bei Anwendung von 100 g Oel zur Analyse den p-Toluidingehalt bei anilinarmen Oelen um 10 g, bei anilinreichen Oelen um 20 g höher anzunehmen als durch die Probe gefunden wurde und darnach die Oxalsäure zu berechnen.

Im Uebrigen führt man die Analyse in folgender Weise aus: 100 g Oel werden mit 106 g möglichst schwefelsäurefreier Salzsäure (20° Bé, ca. 31 %

[1]) Kann auch durch die entsprechende Menge Bromkalium und Salzsäure ersetzt werden.

HCl, aeq. 116) vermischt und diese Mischung sofort mit der bereitgehaltenen, fast siedenden Lösung der nothwendigen, kalkfreien Oxalsäure in der zehnfachen Menge destillirten Wassers versetzt. Diese Lösung muss selbst bei hohem p-Toluidingehalt Anfangs ganz klar sein; man lässt sie unter häufigem Umrühren erkalten und 48 Stunden zur Krystallisation stehen. Die Oxalate werden dann abgesaugt, 3 mal mit je 25 ccm destillirtem Wasser gewaschen und durch Eintragen in heisse verdünnte Kalilauge (100 ccm Kalilauge von 45° Bé, 200 ccm destillirtes Wasser) zerlegt. Das abgeschiedene Oel wird nach dem Erkalten gesammelt und gewogen. Schliesslich wird es mit Aetzkali getrocknet und der Anilingehalt in der beschriebenen Weise durch Bromtitration ermittelt.

Eine einfache Umrechnung ergiebt den Gehalt des ursprünglichen Gemisches an p-Toluidin, dem eine für die angegebenen Bedingungen ermittelte, konstante Korrektur von + 2,00 zugerechnet werden muss.

Bestimmung von Anilin in Gegenwart kleiner Mengen Toluidin und Bestimmung von Toluidin in Gegenwart kleiner Mengen Anilin. (P. Dobriner und W. Schranz, Zeitschr. f. anal. Chem. 34, 734.)

Die Reinhardt'sche Methode gestattet (nach Dobriner und Schranz) den Nachweis und die Bestimmung geringer Mengen Toluidin im Anilin; dagegen erhält man bei der Titration von Toluidin allein oder in seinen Gemischen mit geringen Mengen Anilin nicht ganz richtige Resultate.

Unter Anwendung des Anilintiters findet man in reinem Toluidin einen Gehalt von Anilin und in Gemischen von Toluidin und geringen Mengen Anilin fällt der Gehalt an letzteren zu hoch aus. Benutzt man den aus dem Anilintiter berechneten Titer für Toluidin bei der Titration von reinem Toluidin, so ergiebt sich ein um etwa 10% zu hohes Resultat. Die Reinhardt'sche Formel lässt sich jedoch genügend gut verwenden, wenn man die Titerstellung der Bromlauge auf reines Toluidin vollzieht und umgekehrt durch Multiplikation mit $\frac{93}{160,5}$ den Titer t für Anilin berechnet.

Im Allgemeinen wird es sich wohl empfehlen, die Titerstellung sowohl auf reines Anilin als auch auf reines Toluidin zu machen. Es seien t und T die entsprechenden Titer. Der Anilingehalt x würde sich alsdann aus der Gleichung

$$\frac{x}{t} + \frac{x - a}{T} = V$$

ergeben.

Fuchsinéchappés.

Die von der Fuchsinschmelze abdestillirenden Anilinöle bestehen meist aus Anilin und Orthotoluidin, während das Paratoluidin fast vollständig für den Fuchsinbildungsprocess verbraucht wird. Dieselben dienen hauptsächlich zur Darstellung des Safranins.

Die meisten Fuchsinechappés verhalten sich wie ein Gemisch von 40 % Anilin und 60 % Orthotoluidin. Es enthält stets eine erhebliche Menge nicht basischer Produkte und giebt dann mit verdünnter Salzsäure eine starke Trübung.

Technische Toluidine.

Das in den Handel kommende Paratoluidin kann leicht nach dem äusseren Ansehen, sowie nach dem Schmelzpunkt beurtheilt werden. Da dasselbe ein Hydrat bildet, so ist auf diesen Umstand besonders Rücksicht zu nehmen.

Das Orthotoluidin kommt jetzt ebenfalls in grosser Reinheit in den Handel. Da Ortho- und Paratoluidin sich nicht im Siedepunkt, wohl aber im spec. Gewicht bedeutend von einander unterscheiden, so ist auf letzteres besonders zu achten.

Die nachstehende, von Lunge ausgearbeitete Tabelle giebt das spec. Gewicht von Gemengen beider Basen an und genügt zur quantitativen Untersuchung derselben, vorausgesetzt, dass sie völlig trocken und frei von Anilin und Xylidin sind. Ein solches Toluidingemisch muss völlig zwischen 195 und 198° überdestilliren und die Hauptmenge innerhalb zweier Grade übergehen.

Tabelle über den Gehalt eines Gemisches von Ortho- und Paratoluidin nach dem spec. Gewichte von Lunge[1]).

a) bei 15° C., bezogen auf Wasser von 15° C.

Spec. Gew.	Ortho-toluidin %	Spec. Gew.	Ortho-toluidin %	Spec. Gew.	Ortho-toluidin %
1·0037	100	1·0029	92½	1·0021	86½
1·0036	99	1·0028	91½	1·0020	86
1·0035	98	1·0027	91	1·0019	85
1·0034	97	1·0026	90	1·0018	84½
1·0033	96	1.0025	89½	1 0017	83½
1·0032	95	1·0024	88½	1·0016	82½
1·0031	94	1·0023	88	1·0015	82
1·0030	93½	1·0022	87	1.0014	81

[1]) Chem. Ind. 1885, 8, 74.

Spec. Gew.	Orthotoluidin %	Spec. Gew.	Orthotoluidin %	Spec. Gew.	Orthotoluidin %
1·0013	80	0·9999	68½	0·9985	58
1·0012	79½	0·9998	68	0·9984	57½
1·0011	78½	0·9997	67	0·9983	56½
1·0010	77½	0·9996	66½	0·9982	56
1·0009	77	0·9995	65½	0·9981	55
1·0008	76	0·9994	65	0·9980	54½
1·0007	75	0·9993	64	0·9979	54
1·0006	74	0·9992	63	0·9978	53
1·0005	73	0·9991	62	0·9977	52½
1·0004	72½	0·9990	61½	0·9976	51½
1·0003	72	0·9989	61	0·9975	51
1·0002	71	0·9988	60	0·9974	50
1·0001	70	0·9987	59		
1·0000	69	0·9986	58½		

b) bei 20° C., bezogen auf Wasser von 15° C.

0·9939	50	0·9934	46½	0·9929	43
0·9938	49½	0·9933	46	0·9928	42
0·9937	48½	0·9932	45	0·9927	41
0·9936	48	0·9931	44½	0·9926	40
0·9935	47½	0·9930	44		

Versetzt man eine Lösung von Orthotoluidin in verdünnter Salzsäure mit Kaliumbichromat und bringt einen Tropfen des Gemisches auf Filtrirpapier, so verräth sich ein Gehalt von Paratoluidin durch einen den Fleck umgebenden rothvioletten Rand.

Rosenstiehl hat zur Bestimmung des Paratoluidins neben Orthotoluidin ein Verfahren vorgeschlagen, welches auf der verschiedenen Löslichkeit der Oxalate in Aether beruht. Man stellt sich zur Ausführung dieser Bestimmungsmethode zuerst völlig alkoholfreien Aether dar, indem man denselben wiederholt mit Wasser wäscht, darauf über Chlorcalcium trocknet und schliesslich über Natrium destillirt. Man löst im Liter Aether etwa 3 g krystallisirte Oxalsäure. Alsdann wägt man 0,2—0,4 g reines Paratoluidin genau ab, löst es in einem Kolben in 80—100 ccm des Aethers und lässt jetzt von der ätherischen Oxalsäurelösung aus einer Bürette so lange hinzufliessen, als dadurch noch ein Niederschlag bewirkt wird. Das richtige Treffen dieses Punktes erfordert einige Uebung, namentlich da der Niederschlag zuletzt erst nach einigem Stehen und Schütteln erscheint und sich dann fest an die Wände des Gefässes setzt. Man muss zuletzt eine kleine Probe in ein Reagensglas abfiltriren

und versuchen, ob ein Tropfen Oxalsäurelösung nach einigem Schütteln und Reiben an den Wänden noch eine Trübung bewirkt. Hat man diesen Punkt gefunden, so lässt sich daraus leicht der Titer für die Oxalsäurelösung berechnen. Man verfährt alsdann mit der zu untersuchenden Substanz genau wie vorhin mit dem Paratoluidin und berechnet aus der verbrauchten Menge der Oxalsäurelösung den Gehalt an dieser Base.

Lorenz modificirt das Verfahren derart, dass er die mit einem geringen Oxalsäureüberschuss gefällte Lösung abfiltrirt, mit Aether auswäscht, den Niederschlag in $^1/_{10}$ Natronlauge löst und mit $^1/_{10}$ Normalsäure zurücktitrirt. Da die an Toluidin gebundene Oxalsäure auf Lackmus wie freie wirkt, so lässt sich der Gehalt des Niederschlages an derselben mit genügender Schärfe bestimmen. Aus der Formel des Toluidinoxalats: $(C_7 H_9 N)_2 C_2 H_2 O_4$ lässt sich alsdann leicht der Gehalt an Paratoluidin berechnen.

Die Rosenstiehl'sche Methode liefert leidlich gute Resultate, vorausgesetzt, dass absolut alkoholfreier Aether angewandt wird, wie man ihn nur durch wochenlanges Stehen über Natrium erhält. Enthält der Aether Spuren von Alkohol, so erzeugt die Oxalsäurelösung in einem Gemisch, welches weniger als 5 % Paratoluidin enthält, gar keinen Niederschlag.

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Paratoluidin im Orthotoluidin schlägt Häussermann die folgende Methode vor (Chem. Industrie 1887, 10, 55):

Zu einer in einer Porzellanschale auf 70—75° erhitzten Lösung von 88 g krystallisirter Oxalsäure in 750 ccm Wasser und 43 ccm Salzsäure (22° Bé) giebt man 10 g des Toluidins, erwärmt unter Umrühren, bis etwa ausgeschiedenes Oxalat völlig gelöst ist und lässt dann unter zeitweiligem Bewegen der Flüssigkeit langsam abkühlen, bis eine eben sichtbare Ausscheidung von Oxalat an der Oberfläche bemerkbar wird, was bei 30—35° eintritt. Sobald eine geringe Menge auskrystallisirt ist und eine Pause in der Krystallisation eintritt (z. B. nach Abscheidung von 0,5 g), wird rasch durch leicht durchlässiges Leinengewebe filtrirt, mit einigen Tropfen Wasser nachgewaschen und schwach abgepresst. Hat diese erste Krystallisation ein weisses, mattes und glanzloses Ansehen, so filtrirt man nach kurzem Stehenlassen abermals, um eine der ersten annähernd gleiche Menge des jetzt Ausgeschiedenen zu erhalten. Das Sammeln der einzelnen Ausscheidungen wird fortgesetzt, bis keine Schuppen, sondern nur durchaus krystallinische Salzmassen mit stark glänzenden Flächen erhalten werden, die aus reinem o-Oxalat bestehen und sehr scharf von den ersten parahaltigen Krystallisationen unter-

schieden werden können. Ist dieser Punkt erreicht, so ist die Flüssigkeit völlig parafrei.

Die einzelnen Krystallfraktionen werden der Reihe nach mit einer Lösung von Natriumkarbonat destillirt und die mit den Wasserdämpfen übergehende Base zunächst qualitativ geprüft, indem man sie mittelst Eis abkühlt. Wird die Probe beim blossen Umrühren fest, so sammelt man die Masse auf einem tarirten Filter, presst leicht ab, trocknet über Natronhydrat und wägt als Paratoluidin. Wird die Masse erst durch Berührung mit einem reinen Paratoluidinkrystall fest, so wird nur die Hälfte des Gewichtes derselben als Paratoluidin in Anrechnung gebracht. Bleibt bereits die erste Krystallfraktion unter diesen Bedingungen flüssig, so kann man das untersuchte Toluidin für technische Zwecke als parafrei ansehen. Bei guter Handelswaare braucht man in der Regel nur 2 Fraktionen zu 0,3—0,5 g zu sammeln und zu destilliren, wobei die zweite shon ein flüssig bleibendes Oel liefert.

Die angegebenen Zahlenverhältnisse eignen sich nur für Produkte, welche nicht über 8—10 % der Paraverbindung enthalten. Sollen, was weniger zu empfehlen ist, höherprocentige so untersucht werden, so ist vorher mit reinem o-Toluidin zu verdünnen, während man umgekehrt bei Untersuchung eines nur Spuren des Parakörpers enthaltenden Produktes zunächst aus einer grösseren Quantität die Hauptmenge des o-Toluidins als in Alkohol schwer lösliches Pikrat ausscheidet, um dann den in Alkohol in der Kälte löslichen Theil, nach Wiederabscheidung des Basengemenges, nach obigem Verfahren zu behandeln.

12. Xylidin.

Das Xylidin findet zur Darstellung von Azofarbstoffen in grossen Mengen Verwendung. Wie schon oben bemerkt, ist das Handelsprodukt ein Gemenge, welches vorwiegend unsymmetrisches Metaxylidin neben kleineren Mengen Paraxylidin enthält. Da sich erstere Base hauptsächlich zur Darstellung der Azofarbstoffe eignet, wird häufig eine Abscheidung derselben in Form des schwer löslichen Chlorhydrats bewirkt, doch ist auf diesem Wege eine völlige Trennung von der Parabase nicht möglich.

Das Xylidin des Handels siedet meistens zwischen 210 und 220° und besitzt ein spec. Gewicht von 0,9815 und 0,9840. Seine Lösung in verdünnter Salzsäure soll möglichst klar sein. In den meisten Fällen muss die Beschaffenheit der erhaltenen Azofarbstoffe über seine Brauchbarkeit entscheiden.

13. Pseudocumidin.

Dieses unsymmetrische Amidotrimethylbenzol findet gegenwärtig zur Darstellung rother Azofarbstoffe Verwendung, und wird durch Erhitzen des unsymmetrischen Metaxylidins mit Methylalkohol und Salzsäure auf höhere Temperatur (280—290°) dargestellt. Die krystallinische Base zeigt im reinen Zustande einen Schmelzpunkt von 63° und einen Siedepunkt von 235—236°. Das Nitrat ist schwer löslich.

14. Methylanilin.

Die Methylirungsprodukte des Anilins werden in grossem Maassstabe zur Darstellung violetter, grüner und anderer Farbstoffe angewendet. Vor Allem ist es das Dimethylanilin, dessen Darstellung und Untersuchung von der grössten Wichtigkeit für die Farbenindustrie ist, während dem Monomethylanilin eine untergeordnete Bedeutung zukommt.

a) Monomethylanilin [$C_6H_5NH.CH_3$]. Bildet im reinen Zustande eine ölige Flüssigkeit von 0,976 spec. Gewicht bei 15° und einem Siedepunkt von 190—191°. Es ist eine schwache Base und bildet mit Säuren leichtlösliche, schwierig krystallisirbare Salze. Mit Essigsäureanhydrid zusammengebracht, erhitzt es sich stark und bildet ein bei 100° schwelzendes Acetylderivat. Eine Lösung von Monomethylanilin in einem Ueberschuss verdünnter Salzsäure scheidet auf Zusatz von Natrium- oder Kaliumnitrit das Methylphenylnitrosamin in Form eines grüngelben, in Säuren unlöslichen Oels ab, aus dem sich durch Reduktionsmittel wieder Methylanilin regeneriren lässt.

Das Monomethylanilin wird nur selten zur Darstellung violetter Farbstoffe verwandt, sein Nachweis ist jedoch von grosser Bedeutung, weil es häufig als unliebsame Verunreinigung im technischen Dimethylanilin vorkommt. Es wird im Grossen durch Erhitzen gleicher Moleküle von salzsaurem Anilin und Methylalkohol auf 200° dargestellt. Das so erhaltene Rohprodukt enthält meistens Anilin und Dimethylanilin, von denen sich das erstere durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure als Anilinsulfat abscheiden lässt, während das zweite meist vernachlässigt wird.

b) Dimethylanilin [$C_6H_5N(CH_3)_2$]. Bildet im reinen Zustande eine ölige, bei 192° siedende Flüssigkeit von charakteristischem unangenehmen Geruch und einem spec. Gewicht von 0,9553 bei 15°. In der Kälte erstarrt es zu einer bei + 0,5° schmelzenden Krystallmasse. Es ist eine schwache Base, deren Salze schwierig krystallisiren. Essigsäureanhydrid mischt sich damit ohne Temperaturerhöhung und Einwirkung.

Das Dimethylanilin dient gegenwärtig zur Darstellung des Methyl-

violetts, des Krystallvioletts, des Auramins, des Bittermandelölgrüns u. a. m. und gehört deshalb zu den wichtigsten in der Farbenindustrie zur Verwendung kommenden Materialien.

Kupfersalze und chlorsaures Kali erzeugen in der schwachsauren Lösung desselben einen violetten Farbstoff (Methylviolett). Natriumnitrit färbt die salzsaure Lösung gelb, ohne sie zu trüben, bei genügender Koncentration scheiden sich gelbgrüne Krystalle von salzsaurem Nitrosodimethylanilin ab. Wird letzterer Körper unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff reducirt und bei Gegenwart eines Ueberschusses des letzteren Eisenchlorid hinzugefügt, so entsteht ein schön blauer Farbstoff (Methylenblau).

Für die Untersuchung des Dimethylanilins ist die Siedepunktsbestimmung allein nicht ausreichend, da dasselbe vom Monomethylanilin in dieser Hinsicht wenig verschieden ist, doch ist diese immerhin mitzubeachten.

Verschiedene technische Dimethylaniline zeigten folgendes Verhalten in Siedetemperatur und spec. Gewicht:

Spec. Gewicht bei 15°	I. 0,9690	II. 0,9618
Es gingen über Volumprocente		
bei 190—191°	10	13
—192°	78	76
—193°	6	5
—194°	1	1
—195°	1	—
Summa	96	95

Als Verunreinigungen des Dimethylanilins sind besonders zu beachten: Anilin, Monomethylanilin und Monomethyltoluidin (letzteres durch molekulare Umlagerung bei zu hoher Temperatur entstanden), ferner höhere Kondensationsprodukte, welche von Verunreinigungen des angewandten Holzgeistes herrühren. Letztere sind durch ein Steigen der Siedetemperatur wahrzunehmen.

Anilin lässt sich durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als krystallinisches Sulfat abscheiden.

Monomethylanilin ist wohl eine stete Verunreinigung des Produktes, deren Menge von $^1/_2$ bis zu 5 Proc. und darüber schwankt.

Für die quantitative Bestimmung dieser Base, welche von grosser Wichtigkeit ist, haben Boasson und Nölting eine sehr brauchbare Methode angegeben. Dieselbe beruht auf dem schon oben erwähnten verschiedenen Verhalten der sekundären und tertiären Basen gegen sal-

petrige Säure. Während die ersteren in Aether lösliche nichtbasische Nitrosamine bilden, tritt bei den letzteren die Nitrosogruppe in den Benzolkern ein. Die entstandenen Nitrosokörper besitzen Basencharakter und bilden in Aether unlösliche Salze, lassen sich daher leicht von den entstandenen Nitrosaminen trennen.

Man kann dieses Verhalten zur quantitativen Bestimmung beider Basen neben einander benutzen, gegenwärtig ist jedoch zu diesem Zweck in der Praxis ein Verfahren üblich, welches weit einfacher und schneller zum Ziele führt. Es beruht auf der Thatsache, dass Monomethylanilin und Essigsäureanhydrid auf einander unter Wärmeentwickelung reagiren und dass die entstehende Temperaturerhöhung ein annäherndes Maass für vorhandene Quantität dieser Base liefert.

Man mischt zu diesem Zweck je 5 ccm des zu untersuchenden Dimethylanilins und Essigsäureanhydrids, nachdem dieselben zuvor auf die Lufttemperatur gebracht wurden. Für jeden Grad der entstehenden Temperaturerhöhung kann etwa $^1/_2$ Proc. Monomethylanilin gerechnet werden. Bemerkenswerth ist, dass völlig reines Dimethylanilin beim Mischen mit Essigsäureanhydrid eine Temperaturerniedrigung von ca. $^1/_2{}^0$ zeigt, welche bei obiger Rechnung zu berücksichtigen ist.

Reverdin und de la Harpe empfehlen zur quantitativen Untersuchung eines Gemisches von Anilin mit Mono- und Dimethylanilin die folgende Methode (Chemikerzeitung 1889, No. 26):

Bestimmung des Anilins. Man löst 7 — 8 g des zu untersuchenden Gemisches in 28 — 30 ccm Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf 100 ccm. Andererseits bereitet man eine titrirte Lösung von Salz R, welche davon in 1 l eine mit ungefähr 10 g Naphtol äquivalente Menge enthält.

Man nimmt 10 ccm der Lösung der Basen, verdünnt mit etwas Wasser und Eis, fügt zur Diazotirung so viel Natriumnitrit hinzu, als wenn man nur Anilin allein hätte und giesst nach und nach das Reaktionsprodukt in eine abgemessene, mit einem Ueberschusse von Natriumkarbonat versetzte Menge R-Salzlösung. Der gebildete Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt, filtrirt und das Filtrat durch Hinzufügen von Diazobenzol resp. R-Salz auf einen Ueberschuss des einen oder anderen dieser Körper geprüft. Durch wiederholte Versuche stellt man das Volumen R-Salzlösung fest, welches nöthig ist, das aus den 10 ccm Basengemischlösung entstandene Diazobenzol zu binden.

(Bei Oelen mit hohem Anilingehalt wird meist zu viel Anilin gefunden. Es wird dies wohl hauptsächlich durch den Umstand hervorgerufen, dass zur Ausscheidung des Farbstoffes Kochsalz verwendet wird, wobei 2 . 3 . 6 naphtoldisulfosaures Natron mitausfallen kann. Im Filtrat findet man dann weniger R-Salz als eigentlich verbraucht wurde

und damit den Anilingehalt zu hoch. [Vaupel, Chem.-Ztg. 1893, S. 465.])

Bestimmung des Monomethylanilins. Man wiegt in einem Kölbchen, das mit einem Rückflusskühler verbunden und auf dem Wasserbade erhitzt werden kann, 1—2 g des zu analysirenden Gemisches und fügt so rasch wie möglich eine bekannte, etwa dem doppelten Gewichte des Gemisches entsprechende Menge Essigsäureanhydrid hinzu (zur grösseren Leichtigkeit hat man das Essigsäureanhydrid in einem Tropfflaschchen, das man vor und nach dem Hinzugeben des Anhydrids wiegt, so dass man genau das angewandte Gewicht kennt). Man verbindet das Kölbchen mit dem Kühler und überlässt das Gemisch der Einwirkung während etwa $^1/_2$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur. Hierauf fügt man ungefähr 50 ccm Wasser hinzu und erhitzt dann $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbade, damit sich der Ueberschuss des Essigsäureanhydrids vollständig zersetze. Man kühlt ab, bringt die Flüssigkeit auf ein bekanntes Volumen und titrirt die darin enthaltene Essigsäure mit einer titrirten Natronlösung. Es wurde Phenolphtaleïn als Indikator angewandt. Durch Rechnung findet man dann die Menge Monomethylanilin, welche der verbrauchten Menge Essigsäureanhydrid entspricht, nachdem man natürlich die von dem in dem Gemische enthaltenen Anilin zur Acetylirung verbrauchte Menge abgezogen hat.

Die Methode ist im Princip richtig, und die von den Autoren angeführten Beleganalysen sind gutstimmend. Bei der Reinheit, welche gegenwärtig von dem käuflichen Dimethylanilin beansprucht wird, dürfte man aber selten in die Lage kommen, eine genaue quantitative Analyse zu machen, da die oben mitgetheilte thermochemische Methode genügend darüber Auskunft giebt, ob ein Dimethylanilin brauchbar ist oder verworfen werden muss.

15. Aethylanilin.

Wird salzsaures Anilin mit Aethylalkohol erhitzt, so entsteht der Hauptmenge nach Monoäthylanilin. Erst durch nochmalige Behandlung dieser Base mit Chlor- oder Bromäthyl wird Diäthylanilin erhalten.

a) Monoäthylanilin $C_6H_5NHC_2H_5$ bildet eine farblose, bei 204° siedende Flüssigkeit von 0,954 spec. Gewicht bei 18°. Durch salpetrige Säure wird es in ein ölartiges Nitrosamin, durch Essigsäureanhydrid in ein Acetylderivat übergeführt.

b) Diäthylanilin $C_6H_5N(C_2H_5)_2$. Farblose, bei 213,5° siedende Flüssigkeit von 0,939 spec. Gew. bei 18°.

Für seine Untersuchung sind einerseits Siedepunkt und spec. Gew., andererseits das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid maassgebend.

Auch hier lässt sich ein Gehalt an Monoäthylanilin durch die beim Mischen mit Essigsäureanhydrid eintretende Temperaturerhöhung nachweisen.

Vaupel (Chem.-Ztg. 1893, 466) empfiehlt folgendes Verfahren. Nach Ermittlung des Anilingehaltes nach Reverdin une de la Harpe mit R-Salz (s. S. 763) werden 25 ccm des zu untersuchenden Oeles mit 50 ccm Xylol gemischt und mit 25 ccm Essigsäureanhydrid von gleicher Temperatur versetzt. Beim Zusammenbringen des Oeles mit dem Xylol findet eine Temperaturerniedrigung statt, die natürlich erst ausgeglichen sein muss, ehe der Zusatz des Anhydrids erfolgen kann. Von der genau beobachteten Temperaturerhöhung wird diejenige abgezogen, welche uns ein Gemisch von Diäthylanilin und Anilin (zusammen 25 ccm) liefern würde, das so viel Anilin enthält, als wir in dem betreffenden Oele gefunden haben. Z. B. bei 8 % Anilin die Temperaturerhöhung, welche für $^{8}/_{4} = 2$ Anilin und $^{92}/_{4} = 23$ Diäthylanilin zu beobachten ist, nämlich 7,5° C. Der Rest der Temperaturerhöhung wird durch das Monoäthylanilin hervorgerufen. Durch Interpoliren ist aus der Tabelle leicht der Monoäthylanilingehalt zu bestimmen.

I.

Zusammengemischt			Zugefügt:			
Xylol ccm	Monoäthylanilin ccm	Diäthylanilin ccm	Essigsäureanhydrid ccm	Erwärmung °C.	Differenz	Differenz für je 4 % Monoäthylanilin
50	25	0	25	68·3		
					3·1	3·1
50	24	1	25	65·2		
					2·5	2·5
50	23	2	25	62·7		
					3·1	3·1
50	22	3	25	59·6		
					2·9	2·9
50	21	4	25	56·7		
					2·5	2·5
50	20	5	25	54·2		
					2·7	2·7
50	19	6	25	51·5		
					2·7	2·7
50	18	7	25	48·8		
					7·5	7·5
50	15	10	25	41·3		
					14·4	2·9
50	10	15	25	26·9		
					14·5	2·9
50	5	20	25	12·4		
					3·0	3·0
50	4	21	25	9·4		
					3·1	3·1
50	3	22	25	6·3		
					3·0	3·0
50	2	23	25	3·3		
				steigt langsam auf	3·1	3·1
50	1	24	25	40·3		
					3·2	3·2
50	0	25	25	— 2·9		

II.

Zusammengemischt			Zugefügt:			
Xylol ccm	Anilin ccm	Diäthylanilin ccm	Essigsäureanhydrid ccm	Erwärmung °C.	Differenz	Differenz für je 4% Anilin
50	25	0	25	98·5		
50	24	1	25	94·8	3·7	3·7
50	20	5	25	86·5	8·3	2·1
50	15	10	25	67·0	19·5	3·9
50	10	15	25	44·6	22·4	4·5
50	5	20	25	21·8	22·8	4·6
50	4	21	25	17·0	4·8	4·8
50	3	22	25	12·5	4·5	4·5
50	2	23	25	7·5	5·0	5·0
50	1	24	25	2·4	5·1	5·1
50	0	25	25	−2·9	5·3	5·3

Das Diäthylanilin dient zur Darstellung von Brillantgrün, von Aethylviolett u. s. w.

16. Diphenylamin $[(C_6H_5)_2NH]$.

Das Diphenylamin bildet in reinem Zustande farblose, blumenartig riechende Blätter vom Schmelzpunkt 54° und Siedepunkt 310°. Es ist eine sehr schwache Base, deren Salze schon durch Wasser zersetzt werden. Es löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt, giebt es ein bei 103° schmelzendes Acetylderivat. Salpetrige Säure führt es in ein Nitrosamin über. Rauchende Salpetersäure bewirkt unter heftiger Einwirkung die Bildung von Hexanitrodiphenylamin. Mit Oxalsäure oder Chlorkohlenstoff erhitzt, bildet es einen prachtvoll blauen Farbstoff (Diphenylaminblau). Salpetersäurehaltige Schwefelsäure färbt es ebenfalls prachtvoll blau.

In der Technik dient es einerseits zur Darstellung des Diphenylaminblaus, des Helvetiablaus, andererseits von orangegelben Azofarben, sowie des Hexanitrodiphenylamins.

Das Diphenylamin des Handels soll ziemlich farblos, nicht schmierig sein, keinen unangenehmen Geruch besitzen, den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich an der Luft nicht schnell bräunen. Es darf, pulverisirt mit Chlorkalklösung geschüttelt, nicht violett werden. (Anilin.) Es wird durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Anilin auf 230° unter Druck dargestellt.

17. Methyldiphenylamin $[(C_6H_5)_2N.CH_3]$.

Bei 282° siedende dickliche Flüssigkeit von schwachem Basencharakter. Seine Salze werden sehr leicht durch Wasser zerlegt. Durch

Salpeterschwefelsäure wird es violett gefärbt. Oxalsäure und Chlorkohlenstoff führen es ebenso wie das Diphenylamin in blaue Farbstoffe über. Das Methyldiphenylamin wird durch Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin mit Methylalkohol in geschlossenen Gefässen auf 250 bis 300° dargestellt.

18. Naphtylamin [$C_{10}H_7 . NH_2$].

I. *α*-Naphtylamin. Bildet im reinen Zustande farblose, bei 50° schmelzende Blättchen von sehr unangenehmen Geruch. Es sublimirt leicht und siedet bei 300°. In Wasser ist es schwierig, in Alkohol und Aether leicht löslich. An der Luft bräunt es sich, jedoch im reinen Zustand weniger als im unreinen. Als ziemlich starke Base verbindet es sich mit Säuren zu gut krystallisirbaren Salzen. Letztere sind weit schwieriger löslich als die den Basen der Benzolreihe zugehörigen. Mit Eisessig behandelt, giebt es ein bei 159° schmelzendes Acetylderivat.

Technisches *α*-Naphtylamin bildet fast farblose, höchstens an der Oberfläche bräunlich gefärbte Kuchen.

Es soll annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich in warmer, verdünnter Salzsäure ohne Hinterlassung öliger Schmieren ziemlich klar lösen.

Eine Lösung von salzsaurem *α*-Naphtylamin giebt mit Eisenchlorid und andern Oxydationsmitteln einen violetten Niederschlag.

Salpetrige Säure und deren Salze bewirken in nicht zu saurer Lösung einen braunrothen Niederschlag von Amidoazonaphtalin. Ist die Lösung sehr sauer, so bildet sich nur farbloses Diazonaphtalin.

Das *α*-Naphtylamin wird aus dem Naphtalin in analoger Weise gewonnen, wie das Anilin aus dem Benzol.

II. *β*-Naphtylamin unterscheidet sich von dem Vorherigen durch den weit höheren Schmelzpunkt sowie durch das Fehlen des unangenehmen Geruches. Es bildet im reinen Zustande bei 112° schmelzende, farb- und geruchlose Blättchen, welche leicht sublimiren, bei 294° sieden. sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Es bräunt sich an der Luft nicht. Mit Essigsäure giebt es ein bei 132° schmelzendes Acetylderivat. Seine Salze sind gut krystallisirbar, ebenfalls schwer löslich. In ihrer Lösung erzeugen Oxydationsmittel keine charakteristische Farbenreaktion. Salpetrige Säure giebt darin einen ziegelrothen Niederschlag von *β*-Amidoazonaphtalin, in sehr sauren Lösungen entsteht gleichfalls nur die Diazoverbindung.

Das technisch dargestellte Produkt bildet gewöhnlich harte, zusammengeschmolzene Massen. Es soll nicht nach *α*-Naphtylamin riechen,

annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich möglichst vollständig in verdünnter Salzsäure lösen. Als Verunreinigungen kommen Naphtol und Dinaphtylamin vor, welche sich beide durch die Unlöslichkeit in verdünnter Salzsäure verrathen.

Das β-Naphtylamin wird durch Erhitzen von β-Naphtol mit Ammoniak, oder von Naphtolnatrium mit Salmiak auf über 200° dargestellt.

19. Naphtylphenylamin [$C_{10}H_7NHC_6H_5$].

Die α-Verbindung, welche durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit α-Naphtylamin oder von α-Naphtol mit Anilin oder Anilinchlorhydrat entsteht, findet gegenwärtig zur Darstellung des Victoriablaus Verwendung.

Die reine Verbindung schmilzt bei 62° und siedet bei 335° unter einem Druck von 258 mm; 226° bei 15 mm. Sie ist eine sehr schwache Base.

Das Handelsprodukt bildet meist schwach bräunlich gefärbte Kuchen. Ueber seine Brauchbarkeit entscheidet der Schmelzpunkt und das äussere Ansehen.

Phenyl-β-Naphtylamin entsteht beim Erhitzen von β-Naphtol mit salzsaurem Anilin oder von β-Naphtol mit Anilin und Chlorzinkammoniak, schmilzt bei 107,5—108° und siedet bei 395—395,5°.

20. Phenylendiamin [$C_6H_4(NH_2)_2$].

I. Metaphenylendiamin.

Diese Base schmilzt bei 63°, siedet bei 287° und ist in Wasser leicht löslich. Das m-Phenylendiamin wird durch Reduktion des Dinitrobenzols dargestellt, kommt aber meistens direkt in Lösung zur Verwendung. Hie und da kommt das zweisäurige Chlorhydrat in den Handel, lässt aber meistens mit Bezug auf Reinheit viel zu wünschen übrig. Dasselbe soll nicht zu dunkel gefärbt und seine wässerige Lösung möglichst klar sein. Metaphenylendiamin findet zur Darstellung des „Bismarckbraun", des „Chrysoïdin" und anderer Farbstoffe Verwendung.

Das zu demselben Zweck benutzte m-Toluylendiamin (aus Binitrotoluol dargestellt) wird ebenfalls meistens als wässerige Lösung direkt weiter verarbeitet.

II. Paraphenylendiamin.

Schmelzpunkt 147°, Siedepunkt 267°, wird durch Reduktion des Paranitranilins, sowie des Amidoazobenzols dargestellt. Das Para-

phenylendiamin findet gegenwärtig zur Darstellung wasserlöslicher Induline Verwendung und kommt als freie Base in den Handel. Es bildet meistens dunkelbraune bis schwarze Krystallkuchen. Wenn das Produkt auch oberflächlich stets gefärbt ist, so kann man doch verlangen, dass die Stücke auf frischem Bruch eine möglichst helle Färbung zeigen, sich vollständig in heisser verdünnter Salzsäure lösen und der Körper annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeige.

Zur Unterscheidung der Chlorhydrate von Meta- und Paraphenylendiamin setzt man nach L. Cuniasse[1]) zu einer wässerigen Lösung von m-Phenylendiaminchlorhydrat einige Tropfen einer durch Essigsäure angesäuerten 1%-igen Lösung von Acetaldehyd in 50%-igem Alkohol, erwärmt und lässt wieder erkalten. Es entsteht eine prachtvolle Gelbfärbung mit starker, grüner Fluorescenz. Das Chlorhydrat des p-Phenylendiamins giebt ein Orangeroth ohne Fluorescenz.

21. **Benzidin** $[C_{12}H_8(NH_2)_2]$, **o-Tolidin** $[C_{14}H_{12}(NH_2)_2]$ und **Dianisidin** $[C_{12}H_6(OCH_3)_2(NH_2)_2]$.

Diese Paradiamidoderivate finden gegenwärtig zur Darstellung baumwollfärbender Azofarbstoffe eine ausgedehnte Verwendung.

Das Benzidin bildet im freien Zustande farblose, bei 122° schmelzende Blättchen, das Tolidin schmilzt bei 128°.

Beide bilden schwer lösliche schwefelsaure Salze, welche meistens in Form einer Paste das Handelsprodukt darstellen. (Jetzt werden in der Regel die Basen fabricirt.) Für die quantitative Bestimmung des Reingehalts dieser Produkte ist die Titration mit Natriumnitritlösung maassgebend (siehe den Artikel: Natriumnitrit).

Die Titration muss in ziemlich stark saurer Lösung vorgenommen, und nach dem Zusatz von Nitritlösung darf die Tüpfelprobe nicht zu schnell vorgenommen werden, da die Umwandlung der festen Sulfate in den Diazokörper nicht besonders rasch vor sich geht. Ausserdem ist das Aussehen der Sulfate und der daraus abgeschiedenen Basen zu berücksichtigen.

Für die Beurtheilung der ebenfalls in den Handel kommenden **Basen** ist das Aussehen, der Schmelzpunkt, die vollständige Löslichkeit in verdünnter Salzsäure, sowie ein etwaiger Aschengehalt (Zinkgehalt) zu berücksichtigen.

Für die Gehaltsbestimmung[2]) der Benzidin- und Tolidinbase ist neben dem Schmelzpunkt, der bei ersterem nicht unter 125°, bei letz-

[1]) Ann. chim. appl. 4, 156.

[2]) W. Vaubel, Zeitschr. analyt. Chem. 35, 163.

terem nicht unter 120° liegen soll, ihr Verhalten gegen Nitrit maassgebend. Da diese Substanzen oft durch andere Basen verunreinigt sind, welche durch das Nitrit mittitrirt werden, so giebt die Bestimmung mit Nitrit kein brauchbares Resultat. Zur Ermittlung dieser verunreinigenden Basen wird die salzsäure Lösung von Benzidin und Tolidin mit Schwefelsäure oder einem wasserlöslichen Sulfat versetzt, wodurch beide Basen als Sulfat gefällt werden, und im Filtrat die verunreinigenden Basen mittels Nitrit bestimmt. (Diese Methode giebt nur annähernde Werthe, denn die Löslichkeit des Benzidin- bezw. Tolidinsulfats in Wasser wird durch Zusatz von Salzsäure bedeutend erhöht.)

Als Azophorblau D kommt das o-Dianisidin in Form seiner Diazoverbindung gemischt mit schwefelsaurer Thonerde in den Handel. Zu dessen Untersuchung müssen Probefärbungen oder Druckproben ausgeführt werden.

Benzidin, Tolidin und Dianisidin werden durch Reduktion von Nitrobenzol, bezw. Orthonitrotoluol und Orthonitroanisol mit Zinkstaub und Alkalilauge, Lösen der entstandenen Hydrazoverbindung in Salzsäure und Fällen der Sulfate mit Schwefelsäure dargestellt.

22. Nitranilin ($C_6H_4 . NO_2 . NH_2$).

Die Meta- und die Paraverbindung kommen gegenwärtig in den Handel und finden zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung.

I. m-Nitranilin entsteht durch partielle Reduktion des Binitrobenzols. Gelbe, flache, bei 114° schmelzende Nadeln, siedet bei 285° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

II. p-Nitranilin. Gelbe Prismen mit violettem Flächenschimmer. Schmelzpunkt 147°. Das p-Nitranilin entsteht durch Nitriren des Acetanilids und Abspaltung der Acetylgruppe durch Säuren oder Alkalien.

Beim Eintragen von Anilinnitrat in kalte koncentrirte Schwefelsäure entstehen ungefähr gleiche Mengen der Meta- und Paraverbindung.

Beide Nitraniline lösen sich ziemlich leicht in siedendem Wasser, schwierig in kaltem. In Säuren sind sie leicht löslich.

Der Reingehalt der Handelsprodukte lässt sich leicht mittelst der Nitrittitrirmethode (siehe Natriumnitrit) bestimmen, doch sind hierbei für jedes Molekül der Base mindestens 4 Aequivalente Salzsäure oder Schwefelsäure zuzusetzen.

Zum Nachweis von m-Nitranilin im p-Nitranilin behandelt man nach Liebmann (J. Soc. Chem. Ind. **16**, 294—296) 0,25 g p-Nitranilin in einem Ventilgefäss mit Salzsäure und Zinkstaub, bis die Lösung farblos geworden ist, filtrirt und verdünnt auf 250 ccm. Wenn man 10 ccm dieser Lösung auf 50 ccm verdünnt und mit 1—2 Tropfen

einer verd. Lösung von Natriumnitrit versetzt, so entsteht nur eine schwache Gelbfärbung. Enthält aber das p-Nitranilin etwas m-Nitranilin, so tritt in Folge der Bildung von Bismarckbraun Bräunung der Lösung ein.

In Form seiner Diazo- (bezw. Isodiazo-) Verbindung bildet das p-Nitranilin den wirksamen Bestandtheil mehrerer Handelsprodukte, welche zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser (Paranitranilinroth oder Nitrosaminroth) und zur Nachbehandlung (für die sog. Nitrol- und Nitrazolfarben) in der Färberei und theilweise auch in der Druckerei gebraucht werden.

Azophorroth, ein gelbliches Pulver, ist saures Paranitrodiazobenzolsulfat, das durch Zusatz von entwässerter schwefelsaurer Thonerde in feste Form übergeführt ist.

Paranitrodiazobenzolroth stellt wahrscheinlich das α-naphtalinsulfosaure Salz des Paranitrodiazobenzols dar und im Nitrosaminroth, einer 25 %-igen hellbraunen Paste, liegt das Natriumsalz des Paranitroisodiazobenzols (des Nitrosamins) vor. Die Werthbestimmung dieser Produkte geschieht durch Vornahme von Druck- oder Färbeproben.

23. Phenol (Karbolsäure) [$C_6H_5 . OH$].

Ganz reines Phenol bildet eine farblose, bei 42° schmelzende Krystallmasse. Ganz geringe Verunreinigungen, z. B. eine Spur Wasser, drücken den Schmelzpunkt des Körpers bedeutend herunter. Das Phenol hat einen eigenthümlich scharfen Geruch, siedet bei 181,5°, hat ein specifisches Gewicht von 1,066 und löst sich in etwa 15 Theilen Wasser. Phenol vermag ebenfalls Wasser aufzunehmen und verliert dadurch schliesslich die Eigenschaft zu krystallisiren. Wässerige Phenollösungen färben sich mit Eisenchlorid violett und geben mit Bromwasser einen gelblich-weissen Niederschlag von Tribromphenol. Durch Salpetersäure wird das Phenol je nach dem Grade der Koncentration in Mono-, Di- oder Trinitrophenol übergeführt. Mit Oxalsäure und Schwefelsäure erhitzt, bildet es einen rothen Farbstoff (Rosolsäure).

Ausführliches über die Prüfung und Bestimmung des Phenols Bd. II. S. 745 ff. Vergl. ferner „Ueber ein neues Reagens auf Phenolverbindungen“ von G. Candussio. Chem.-Ztg. **1900**, 299.

Das Phenol dient in der Farbentechnik zur Herstellung der Pikrinsäure, der Rosolsäure, der Anisol- und einiger anderen Azofarbstoffe.

In der Technik kommt gewöhnlich die sogenannte „weisse krystallisirte Karbolsäure“ zur Verwendung. Dieselbe schmilzt etwa gegen 30° und siedet zwischen 183 und 186°. (Siehe auch S. 746, Bd. II.)

24. Kresol (Kresylalkohol) [$C_7H_7 . OH$].

Es existiren drei isomere Kresole:

I. Orthokresol. Farblose, bei 30° schmelzende Krystallmasse. Siedepunkt 190,8°. Bildet bei längerem Schmelzen mit Kalihydrat Salicylsäure.

II. Metakresol. Farblose, bei 202,8° siedende Flüssigkeit. Geht in der Kalischmelze in Metaoxybenzoësäure über.

III. Parakresol. Farblose Prismen vom Schmelzpunkt 36°; Siedepunkt 201,8°. In Wasser schwer löslich, giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Schmelzendes Kali verwandelt es in Paraoxybenzoësäure.

Das aus dem Steinkohlentheer gewonnene Kresol ist hauptsächlich ein Gemenge von Ortho- und Parakresol und enthält meistens noch höhere Homologen. Es findet in der Farbentechnik nur wenig Verwendung, da das früher daraus dargestellte Binitrokresol kaum noch in den Handel kommt.

Ueber seine Prüfung vergl. Bd. II, S. 750.

25. Naphtol [$C_{10}H_7 . OH$].

α- und β-Naphtol finden eine ausgedehnte technische Verwendung. Namentlich ist das β-Naphtol durch die Entdeckung der Azofarbstoffe zu einem ausserordentlich wichtigen Material für die Farbenindustrie geworden.

I. α-Naphtol. Bildet farblose, bei 94° schmelzende Nadeln. In kaltem Wasser ist es wenig, in heissem etwas leichter, in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslich. Sein Verhalten gegen Alkalien ist das eines Phenols. Kaustische Alkalien lösen es leicht und bilden damit krystallinische Phenolate, aus denen das Naphtol jedoch schon durch Kohlensäure oder Salmiak gefällt wird.

Das α-Naphtol lässt sich bei 278—280° unter geringer Zersetzung destilliren. Das technische Produkt stellt geschmolzene krystallinische Massen dar. Sein Schmelzpunkt ist gewöhnlich etwas niedriger als oben angegeben.

Für seine Untersuchung gilt im Allgemeinen das unten beim β-Naphtol Gesagte, doch steht das gegenwärtig in den Handel kommende Produkt dem letzteren an Reinheit gewöhnlich etwas nach. Namentlich ist dasselbe niemals frei von β-Naphtol.

Es dient augenblicklich nur noch selten zur Darstellung von Azofarbstoffen und findet hauptsächlich für die Herstellung des Binitronaphtols und dessen Sulfosäuren Verwendung.

II. β-Naphtol. Bildet im reinen Zustande farblose, bei 128° schmelzende Blättchen. Es siedet unter geringer Zersetzung bei 285°

bis 290° und sublimirt schon bei viel niedrigerer Temperatur. Es löst sich schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Aether. Gegen Alkalien verhält es sich dem α-Naphtol analog.

Das β-Naphtol ist gegenwärtig in grosser Reinheit im Handel. Das technische Produkt bildet meistens fast farblose, geschmolzene Massen von blättrig-krystallinischer Textur.

Vor Allem ist bei seiner Untersuchung auf den Schmelzpunkt, sowie auf das äussere Ansehen Rücksicht zu nehmen. Es soll möglichst farblos sein und sich an der Luft nicht bräunen. Ausserdem soll es sich bis auf einen sehr geringen Rückstand in verdünnter Alkalilauge zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit lösen.

Auch ist auf einen Wassergehalt Rücksicht zu nehmen, der sich am leichtesten durch beginnende Destillation einer grösseren Menge quantitativ feststellen lässt.

Zur Unterscheidung von α- und β-Naphtol benutzt E. Leger (Bull. soc. chim. Paris 17, 546) Natriumhypobromit. Man bereitet sich eine kalt gesättigte wässrige Lösung des zu untersuchenden Körpers, indem man ihn in einem Mörser mit Wasser zerreibt und die Emulsion nach einigem Stehen filtrirt. Die Hypobromitlösung wird aus 30 ccm Natronlauge von 36° Bé. mit 100 ccm Wasser und 5 ccm Brom bereitet. 10 ccm der wässrigen Naphtollösung werden mit einigen Tropfen Hypobromit versetzt. In α-Naphtollösung entsteht eine schmutzig-violette Fällung (die Reaktion ist sehr empfindlich); in β-Naphtollösung nimmt man eine gelbe Färbung wahr, die nach und nach grünlich wird und wieder ins Gelbliche übergeht; in verdünnteren β-Naphtollösungen verschwindet die gelbe Farbe bald beim Schütteln. (Ist weniger empfindlich als die α-Naphtolreaktion).

Versetzt man die gesättigte wässrige Lösung beider Naphtole mit dem gleichen Volumen Wasser und 2 Tropfen Hypobromit und schüttelt, so tritt die β-Naphtolreaktion nicht auf, wohl aber die α-Naphtolfärbung.

Auf diese Art lässt sich leicht 1% α-Naphtol in β-Naphtol nachweisen. Die Lösungen müssen jeweils frisch bereitet werden.

Nach Liebmann (Journ. Soc. Chem. Ind. 16, 294) verfährt man zum Nachweis geringer Mengen von α-Naphtol in β-Naphtol folgendermaassen.

Man löst 0,144 g in einem graduirten Cylinder in 5 ccm reinem Alkohol und giebt 15 ccm Toluol zu; 0,14 g p-Nitranilin werden in 9 ccm verdünntem HCl gelöst, in einer Kältemischung gekühlt, mit 1 ccm Normalnitritlösung diazotirt und zur Naphtollösung gegossen. Man schüttelt, giebt etwas Wasser zu, scheidet die beiden Schichten im Scheidetrichter, schüttelt die Toluollösung mit 5 ccm Natronlauge und vergleicht die Färbung mit der Farbe von Lösungen, die auf gleichem

Wege aus β-Naphtol mit bekanntem Gehalt an α-Naphtol dargestellt worden sind. Die Lösungen verändern ihre Farbe beim Aufbewahren, müssen also jedesmal frisch bereitet werden. Es gelingt, Gehalte an α-Naphtol bis herab zu 0,01 g auf diesem Wege zu bestimmen.

Die acidimetrische Bestimmung von α- und β-Naphtol nach F. W. Küster (Berl. Ber. 27, 1101) beruht auf der Bildung schwer löslicher Pikrinsäureverbindungen.

Digerirt man eines der Naphtole mit einer gemessenen Menge einer bei Zimmertemperatur nahezu gesättigten, wässrigen Pikrinsäurelösung auf dem Wasserbade, so verschwindet allmählich die fragliche Substanz und an ihrer Stelle scheidet sich fast immer so gut wie quantitativ die äquivalente Menge der molekularen Pikrinsäureverbindung ab. Durch Titration mit $^1/_{10}$ normalem Barytwasser und Phenolphtaleïn (oder Lackmoïd) als Indikator, lässt sich die Menge der Pikrinsäure in der ursprünglich angewandten wässrigen Lösung, wie auch in einem aliquoten Theile des Filtrates vom Pikrat, und aus den gefundenen Werthen die Pikrinsäure, welche in den Niederschlag übergegangen ist, bestimmen. Eine einfache Multiplikation mit dem fraglichen Aequivalenzfaktor giebt dann die gefundene Menge Naphtol.

Da das Digeriren auf dem Wasserbade in hermetisch verschlossenen Gefässen vorgenommen werden muss, kann man auf folgende Art operiren.

Die zu untersuchende Substanz kommt mit der abgemessenen Pikrinsäurelösung von bekanntem Gehalt in eine Kochflasche, die so gross zu wählen ist, dass sie bis zum Halse angefüllt wird. Bei der Bemessung der Pikrinsäurelösung ist zu beachten, dass die für die Zimmertemperatur gesättigte Lösung etwa $^1/_{90}$ normal ist und dass nach vollendeter Umsetzung noch ein genügender Ueberschuss von Pikrinsäure in Lösung verbleiben muss, da nur in diesem Falle die Bildung der Molekularverbindung quantitativ erfolgt. Die Flasche muss genügend stark sein, so dass sie ohne Gefahr leer gepumpt werden kann. Sie wird mit einem guten Kautschukpfropfen geschlossen, durch dessen Durchbohrung eine etwa 7 cm lange Röhre geht, die ohne grosse Mühe verschoben werden kann und am anderen Ende zugeschmolzen ist. Etwa $1^1/_2$ cm oberhalb dieses Endes ist ein kleines, seitliches Loch eingeblasen, so dass die Flasche durch dieses hindurch ausgepumpt werden kann, wenn die Röhre tief genug eingeschoben ist. Nach vollendetem Evakuiren zieht man, während die Pumpe noch wirkt, die Röhre so weit empor, dass das zugeschmolzene Ende mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet, wodurch die Kommunikation des Flascheninnern mit der Umgebung unterbrochen wird. Passt alles gut und hat man Stopfen und Röhre beim Einsetzen schwach angefeuchtet, so hält die Flasche die Leere tagelang unverändert.

Ist die Umsetzung vollendet, so lässt man abkühlen und am besten noch über Nacht stehen. Vor dem Oeffnen der Flasche lässt man durch Hinunterschieben der Röhre Luft eindringen.

(Da Pikrinsäure-β-Naphtol in Wasser löslich ist, muss man bei Berechnung der Resultate berücksichtigen, dass aus je 100 ccm Pikrinsäurelösung durchschnittlich cirka 0,0075 g β-Naphtol nicht zur Ausscheidung gelangen.)

Diese Methode ist auch für die Bestimmung von Naphtalin und anderer Kohlenwasserstoffe geeignet.

Zur Titration des β-Naphtols kann auch das jodometrische Verfahren von J. Messinger und G. Vortmann (Ber. **23**, 2754; siehe Bd. II, S. 749) befolgt werden. Da der Wirkungswerth des Jods gegen β-Naphtol mit der Koncentration der Naphtollösung wechselt, so ist die von F. W. Küster (Ber. **27**, 1905) aufgestellte Korrektionstabelle anzuwenden, mit Hülfe deren man richtige Zahlen erhält.

Das β-Naphtol wird jetzt in grossartigem Maassstabe für die Herstellung rother und orangegelber Azofarbstoffe verwandt.

Beide Naphtole werden durch Schmelzen der korrespondirenden Naphtalinsulfosäuren mit Natronhydrat dargestellt.

Die beiden Naphtole bilden eine Reihe von Sulfosäuren, von denen verschiedene zum Zwecke der Farbstofffabrikation dargestellt werden. Einzelne finden sich auch im Handel.

(Ueber die Untersuchung von Naphtolsulfosäuren s. S. 778).

26. Resorcin $[C_6H_4(OH)_2]$.

Das reine Resorcin bildet farblose durchsichtige rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 110°. Es destillirt unter partieller Zersetzung bei 271°, löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich schwierig in heissem Benzol. Seine wässrige Lösung besitzt einen süsslichen Geschmack und wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Erhitzt man Resorcin mit Phtalsäureanhydrid bis gegen 200°, so löst sich die Schmelze in schwacher Alkalilauge oder Ammoniak mit prachtvoll grüner Fluorescenz (Fluoresceïn).

Das Resorcin des Handels ist gegenwärtig ziemlich rein. Bildet dasselbe eine wenig gefärbte, trockne Krystallmasse, welche sich an der Luft nicht bräunt, so ist dieses die beste Garantie für seine Reinheit. Es soll ausserdem den richtigen Schmelzpunkt zeigen, sich in Wasser klar mit nur geringer Färbung lösen und nicht, oder doch nur schwach, nach Phenol riechen. Ein Wassergehalt ist durch Trocknen einer zerriebenen Probe über Schwefelsäure festzustellen. Es dient in der Farbentechnik hauptsächlich zur Darstellung der Eosinfarbstoffe, von Metamidophenolderivaten, hin und wieder auch von Azofarbstoffen.

Das Resorcin entsteht durch Schmelzen der verschiedenen Benzoldisulfosäuren mit Natronhydrat. Es wird nach dem Ansäuern der Schmelze mit Aether oder Amylalkohol ausgeschüttelt und durch Destillation im Vakuum gereinigt.

27. Sulfanilsäure (p-Amidobenzolsulfosäure) [$HSO_3 . C_6H_4 . NH_2$].

Die Sulfanilsäure bildet das Zwischenprodukt bei der Darstellung verschiedener Azofarbstoffe, so namentlich des Naphtolorange und Diphenylaminorange etc.; sie wird zur Herstellung der Paraphenylhydrazinsulfosäure verwendet.

Sie bildet im reinen Zustande farblose, wasserhaltige Krystalle, welche über 100° verwittern und wasserfrei werden. In kaltem Wasser ist sie wenig, in heissem verhältnissmässig leicht löslich. Mit Alkalien bildet sie leicht lösliche, gut krystallisirende Salze, welche durch Salzsäure und Schwefelsäure zersetzt werden. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert sie Chinon.

Da die Sulfanilsäure eine ziemlich starke Säure ist, so lässt sich ihr Gehalt alkalimetrisch bestimmen. Dabei ist die häufig vorkommende Verunreinigung mit freier Schwefelsäure zu berücksichtigen. Man kann diese für die Titration dadurch unschädlich machen, dass man die abgewogene Substanz mit Chlorbaryumlösung befeuchtet und auf dem Wasserbade die in Freiheit gesetzte Salzsäure verjagt. Man löst alsdann in einem gemessenen Volumen von überschüssiger Normallauge auf und titrirt mit $^1/_{10}$ Normalsäure zurück. 1 ccm verbrauchter Normallauge entspricht 0,173 g Sulfanilsäure.

Zuverlässiger ist es, die Sulfanilsäure durch Natriumnitrit (siehe unten bei Natriumnitrit) zu titriren.

Dabei ist ein etwaiger Gehalt an Anilin zu berücksichtigen und vorher, nach dem Uebersättigen mit Alkali, durch Wasserdampf abzutreiben.

Die Bestimmung der Parasulfanilsäure nach Dr. K. Brenzinger (Zeitschr. f. angew. Ch. **1896**, 131) gründet sich auf die sehr leichte und glatte Abspaltbarkeit der Sulfogruppe mittelst Brom. Diese Methode eignet sich zur Bestimmung der Sulfanilsäure allein und zur Bestimmung in Gemischen neben Metanilsäure.

Bestimmung reiner Parasulfanilsäure. $^1/_{10}$ Mol. (17,3 g) wasserfreie Sulfanilsäure wird im Liter gelöst. Ist die Lösung alkalisch, so säuert man schwach mit Salzsäure an. 100 ccm dieser Lösung werden so lange mit gesättigtem Bromwasser versetzt, bis durch Jodkaliumstärkepapier ein Bromüberschuss angezeigt wird, der mindestens 15 bis 20 Minuten halten soll. Nach 20 Minuten wird mit reiner Sodalösung

schwach alkalisch gemacht; man entfernt auf diese Weise einen Bromüberschuss und erhält auch, namentlich bei unreinen Produkten, eine besser filtrirende Flüssigkeit. Kurzes Anwärmen der alkalischen Lösung erweist sich als zweckmässig, ist aber nicht unbedingt nothwendig. Im Filtrat wird die Schwefelsäure in üblicher Weise bestimmt. Es darf jedoch, namentlich bei Anwesenheit von Metanilsäure, nur heiss gefällt, heiss filtrirt und heiss ausgewaschen werden. Ein zwei- bis drei-stündiges Stehen in der Wärme genügt völlig.

Bestimmung von Parasulfanilsäure in Gegenwart von Metanilsäure geschieht genau wie bei der Parasulfosäure selbst.

Enthält eine Substanz nur Para- und Metasäure, und sind keine anderen Verbindungen zugegen, auf welche Nitrit einwirken könnte, so ergiebt die Diazotirung die Summe beider Säuren. Subtrahirt man hiervon den mit Brom für die Parasäure ermittelten Werth, so erhält man den genauen Gehalt an Metanilsäure. Die Sulfanilsäure kommt gegenwärtig in Form ihres schön krystallisirbaren Natriumsalzes in den Handel.

Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht der Formel:

$$C_6H_6NSO_3Na + 2H_2O \text{ (Mol. 231)};$$

es eignet sich namentlich zur Stellung des Titers der für die maassanalytischen Bestimmungen benutzten Nitritlösung.

Die Sulfanilsäure wird durch Erhitzen des Anilins mit der berechneten Schwefelsäuremenge auf 180° erhalten.

Die isomere Metaamidobenzolsulfosäure wird durch Reduktion der Nitrobenzolsulfosäure dargestellt und findet ebenfalls technische Verwendung. Sie unterscheidet sich von der oben beschriebenen Parasäure durch grössere Löslichkeit. Brom wandelt sie in Tribromanilinsulfosäure um.

Der Gehalt des Rohproduktes wird ebenfalls am besten durch die Nitrittitration festgestellt.

28. Naphthionsäure $[HSO_3C_{10}H_6NH_2]$.

Die Sulfosäure des α-Naphtylamins findet ebenfalls zur Darstellung von Azofarbstoffen starke Verwendung. Man stellt meistens das schön krystallisirte Natriumsalz dar. Da die Säure in Wasser fast unlöslich ist, kann man durch Ausfällen mit Salzsäure und Wägen des ausgewaschenen Niederschlags den Gehalt des rohen Natriumsalzes ziemlich genau bestimmen.

Sicherer ist aber auch hier die Titration mit Natriumnitrit, welche eventuell auch mit der ausgefällten Naphthionsäure vorgenommen werden kann und der Wägung vorzuziehen ist.

Unverändertes Naphtylamin verräth sich durch die Trübung, sowie durch den Geruch der alkalischen Lösung, sicherer beim Ausschütteln des letzteren mit Aether.

Man stellt die Naphthionsäure durch Erhitzen des α-Naphtylamins mit Schwefelsäure dar.

Das Natriumsalz der Naphthionsäure enthält 4 Moleküle Krystallwasser entsprechend der Formel: $C_{10}H_8NSO_3Na + 4H_2O$.

Für die Gehalts-Bestimmung von Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren macht Vaubel (Chem.-Ztg. 1893, 1265, 1897) folgende Vorschläge.

Die bisherigen Methoden beruhen theils auf der Diazotirbarkeit der NH_2-Gruppe, theils auf der Kombinationsfähigkeit der Naphtolsulfosäuren.

Die Gehaltsbestimmung der Naphtolsulfosäuren ist etwas umständlich und nicht allzu genau. Zur Ausführung derselben muss man erst eine Diazolösung von bestimmtem Gehalte darstellen, und zwar wendet man hierzu gewöhnlich Paratoluidin oder Xylidin an. Von dieser Diazolösung wird dann soviel zu der je nach Umständen mit Soda oder Ammoniak etc. versetzten Naphtolsulfosäurelösung zugefügt, bis keine kombinirbare Substanz mehr vorhanden ist. Die Prüfung geschieht in der Weise, dass von der mit Kochsalz (zur Ausfällung des Farbstoffes) versetzten Lösung eine kleine Probe mittelst eines Glasstabes auf Filtrirpapier gebracht wird. An den Rand des auf dem Papier sich ausbreitenden Tropfens bringt man dann eine kleine Menge derselben oder einer anderen Diazolösung. Findet noch Farbstoffbildung statt, so muss weitere Diazolösung zugesetzt werden, bis der Endpunkt erreicht ist.

Die Methode liefert keine genauen Resultate, da durch das Ausfällen des Farbstoffes mit Kochsalz auch häufig noch kleinere oder grössere Mengen der Naphtolsulfosäuren ausgefällt werden. Ausserdem lässt sich der Gehalt von schwer kombinirbaren Säuren schlecht bestimmen, da hierbei meist sehr konc. Lösungen angewendet werden müssen und trotzdem die Analyse längere Zeit in Anspruch nimmt.

Die folgende Methode gründet sich auf die Thatsache, dass Oxy- und Amidoverbindungen des Benzols, sowie des Naphtalins im Stande sind, je nach Umständen ein oder mehrere Atome Brom aufzunehmen und zwar in Ortho- und Parastellung zur Hydroxyl- oder Amidogruppe, falls sich nicht andere Einflüsse geltend machen. Diese Eigenschaften der Bromsubstituirung zeigen auch die Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren, sobald nicht die Sulfogruppe eine die Aufnahme verhindernde Stellung einnimmt.

Zur Ausführung der Bestimmung bedient man sich einer wässerigen Lösung einer abgewogenen Menge der unreinen Sulfosäure, versetzt diese

mit Bromkalium und einer genügenden Menge Schwefelsäure und lässt soviel einer Kaliumbichromatlösung von bestimmtem Gehalt zufliessen, bis bleibende Bromreaktion erfolgt. Die Operation wird bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Die Sulfosäuren lassen sich nun hinsichtlich ihrer Aufnahmefähigkeit von Brom in drei Klassen eintheilen:

1. Solche, welche meist nur ein Atom Brom aufnehmen und bei denen die Endreaktion deutlich erkannt werden kann;

2. solche, welche mehrere Atome Brom aufnehmen und bei denen die Endreaktion in Folge der langsamer erfolgenden Aufnahme des zweiten und dritten Bromatoms nicht genügend leicht zu erkennen ist;

3. solche, welche unter oben erwähnten Umständen kein oder nur sehr wenig Brom aufnehmen.

Zur ersten Klasse gehören:

A. Folgende α- und β-Naphtylaminsulfosäuren:

	NH_2	SO_3H	SO_3H
a) α-Naphtylaminsulfosäure	1	2	—
b) Naphthionsäure	1	4	—
c) Dahl's Disulfosäure II	1	4	6
d) - - III	1	4	7
e) α-Naphtylamin-δ-disulfosäure . .	1	4	8
f) Amido-R-Säure	2	3	6
g) p-Monosulfosäure (2 Br)	2	5	—
	NH_2	NH_2	SO_3H
h) Naphtylendiaminmonosulfosäure .	1	6	4

B. Folgende α- und β-Naphtolsulfosäuren:

	OH	SO_3H	SO_3H	SO_3H
a) Nevile-Winther'sche Säure . .	1	4	—	—
b) α-Naphtoldisulfosäure	1	4	8	—
c) Schäffer'sche Säure	2	6	—	—
d) F-Säure	2	7	—	—
e) R-Säure	2	3	6	—
f) β-Naphtoltrisulfosäure	2	3	6	8

(Bei mehreren dieser Säuren, wie 1, 4, 8 und 2, 3, 6, 8 erfolgt die Bromaufnahme ziemlich langsam.)

Zur zweiten Klasse gehören:

A. Folgende α- und β-Naphtylaminsulfosäuren:

	NH_2	SO_3H	SO_3H
a) α-Naphtylamin-δ-sulfosäure (3 Br) . .	1	7	—
b) α-Naphtylaminmonosulfosäure S (2 Br)	1	8	—
c) α-Naphtylamin-β-disulfosäure (2 Br) .	1	3	7
d) α-Naphtylamindisulfosäure Kalle (2 Br)	1	2	7
e) Brönner'sche Säure (3 Br)	2	6	—
f) β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure I (3 Br)	2	7	—

B. Folgende Naphtolsulfosäure:

	OH	SO_3H	SO_3H
α-Naphtolmonosulfosäure S	1	8	—

Zur dritten Klasse gehören:

A. Folgende β-Naphtylaminsulfosäuren:

	NH_2	SO_3H	SO_3H
a) β-Naphtylamin-α-monosulfosäure . .	2	8	—
b) Amido-G-säure	2	6	8

B. Die entsprechenden Naphtolsulfosäuren:

	OH	SO_3H	SO_3H
a) Croceïnsulfosäure	2	8	—
b) G-Säure	2	6	8

Lässt man auf diese letzteren 2.8 und 2.6.8-Derivate dagegen Brom in der Hitze einwirken, so ist die Bromaufnahme derart, dass diese Eigenschaft zur Gehaltsbestimmung auch dieser Säuren verwendet werden kann. Bei 65—75° nehmen dieselben glatt ein Atom Brom auf, ohne dass erhebliche, d. h. für die Analyse zu beachtende Mengen Brom entweichen. Die Temperatur soll nicht viel unter 65° C. herabgehen, da sonst die Endreaktion schwer erkennbar ist.

In Gemischen solcher Säuren mit den entsprechenden 2, 6 bezw. 2.3.6-Derivaten lässt sich jedoch die Bestimmung nicht derart vornehmen, dass man erst bei gewöhnlicher Temperatur die Schäffer- und R-Säuren bestimmt, dann nach Eintreten der Endreaktion erwärmt und nun den Gehalt an 2.8- und 2.6.8-Sulfosäure ermittelt, weil durch die anwesende G-Säure bezw. Croceïnsulfosäure die Erkennung der Endreaktion erschwert wird.

Man kann aber zur Untersuchung solcher Gemische den Gesammtgehalt an Sulfosäuren durch Bromiren in der Hitze, den an R-Säure bezw. Schäffer-Säure durch Kombiniren mit Diazoverbindungen ermitteln.

29. Benzylchlorid $[C_7H_7Cl]$.

Das Benzylchlorid bildet im reinen Zustande eine farblose, bei 176° siedende Flüssigkeit von scharfem, zu Thränen reizendem Geruch. Da das Chloratom des Benzylchlorids sich an dem Kohlenstoff der Methylgruppe befindet, so nähert sich dieses in seinem Charakter den Alkylchlorüren der Fettreihe und vermag sein Chlor leicht gegen andere Atomgruppen auszutauschen. Auf diesem Verhalten beruht seine Anwendung für die Darstellung von Benzylderivaten, vor Allem der benzylirten Methylviolette.

Die Beschaffenheit des technischen Benzylchlorids hat sich im Laufe der Zeit erheblich gebessert. Man verlangt von demselben, dass

es farblos ist, ein specifisches Gewicht von 1,106—1,110 besitzt und zwischen 174 und 179° zu etwa 96% überdestillirt. Salzsäuredämpfe dürfen dabei nicht auftreten.

Das Benzylchlorid wird durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Toluol dargestellt. Man leitet das gasförmige Chlor gewöhnlich so lange ein, bis das Produkt die durch die Theorie bedingte Gewichtszunahme erlitten hat.

30. Benzalchlorid (Benzylenchlorid) [$C_7 H_6 Cl_2$].

Das reine Benzalchlorid bildet eine farblose, bei 206° siedende Flüssigkeit von scharfem Geruch. Technisches Benzalchlorid, welches zur Darstellung von Bittermandelöl, Benzoësäure und Zimmtsäure dient, lässt bis jetzt an Reinheit sehr viel zu wünschen übrig. Man kann sich begnügen, wenn dasselbe annähernd den obigen Siedepunkt und einen seiner Formel nahe kommenden Chlorgehalt zeigt.

Es wird analog dem Benzylchlorid durch weitergehende Chlorirung des Toluols dargestellt.

31. Benzotrichlorid (Phenylchloroform) [$C_7 H_5 Cl_3$].

Im reinen Zustande eine farblose, bei 213—214° siedende Flüssigkeit. Das Benzotrichlorid hat vorübergehend eine Rolle in der Farbenchemie gespielt, weil es das erste Ausgangsmaterial zur Darstellung des Malachitgrüns bildete. Es ist dieses Verfahren aber augenblicklich ganz durch den Bittermandelölprocess verdrängt worden, namentlich wohl, weil die Darstellung eines reinen Benzotrichlorids technisch nicht leicht ausführbar ist.

Von den technischen Produkten gilt dasselbe, was vom Benzyl- und Benzalchlorid gesagt wurde. Hauptsächlich ist dasselbe nicht frei von im Benzolkern chlorirten Produkten zu erhalten.

Die Darstellung des Benzotrichlorids ist der des Benzyl- und Benzalchlorids analog. Die Chlorirung wird hier noch länger fortgesetzt, als bei letzterem, und das Produkt schliesslich im Vakuum rektificirt.

32. Benzaldehyd (Bittermandelöl) [$C_6 H_5 COH$].

Der Benzaldehyd bildet im reinen Zustande eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,0504 spec. Gewicht und einem Siedepunkt von 180°, welche sich nicht mit Wasser, in jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischt. Er zeigt den allgemeinen Charakter der Aldehyde: An der Luft oxydirt er ziemlich schnell zur Benzoësäure,

mit saurem schwefligsauren Natron verbindet er sich zu einer krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Verbindung. Durch Wasserstoff im status nascens wird er in Benzylalkohol übergeführt. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge liefert er Benzylalkohol und Benzoësäure.

Der Benzaldehyd wird gegenwärtig in grossem Maassstabe für die Herstellung von grünen Farbstoffen fabricirt und kommt in ziemlicher Reinheit in den Handel. Für seine Untersuchung bietet die Bestimmung des Siedepunktes und spec. Gewichts einen Anhalt, dieselben sind jedoch dafür keineswegs ausreichend. Vor Allem werden diese Kriterien durch die stets sich bildende Benzoësäure beeinflusst. Um die Bildung derselben bei der Destillation zu verhindern, sollte man diese stets in einem Strom von Kohlensäure oder Wasserstoff vornehmen.

Die Anforderungen an technischen Benzaldehyd sind in letzter Zeit stark gestiegen. Derselbe soll farblos sein, ein spec. Gewicht von 1,052—1,055 besitzen und zwischen 176 und 180° im Wasserstoffstrom vollständig überdestilliren.

Mit koncentrirter Schwefelsäure muss er sich klar und ohne starke Bräunung mischen und in einer Lösung von Ammoniumbisulfat ohne Hinterlassung von Oeltröpfchen löslich sein.

Zur Bestimmung allfällig vorhandener Benzoësäure werden 50 ccm des zu prüfenden Benzaldehydes mit 10 ccm N.-Natronlauge und Wasser und Phenolphtaleïn als Indikator geschüttelt und die unverbrauchten Laugenmengen mit Normalsäure zurücktitrit. 1 ccm Normallauge entspricht 0,122 g C_6H_5COOH.

Der Benzaldehyd wird gegenwärtig durch Behandlung von Benzalchlorid mit kohlensaurem Kalk oder Natron und Wasser dargestellt.

33. Benzoësäure [C_6H_5COOH].

Die Benzoësäure bildet im reinen Zusande farblose, dünne Nadeln und Blättchen von schwachem eigenthümlichen Geruch. Sie schmilzt bei 120° und siedet bei 250°, sublimirt jedoch schon unterhalb der Temperatur des Wasserbades. Sie löst sich schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Ihre Salze sind meist in Wasser sehr leicht löslich. Aus einer neutralen Eisenchloridlösung fällen dieselben Eisenbenzoat in Form eines röthlichen Niederschlages.

Die Benzoësäure findet in der Farbenindustrie für die Darstellung des Anilinblaus in grossem Maassstabe Verwendung. Die früher dazu fast ausschliesslich verwendete Harnbenzoësäure ist allgemein durch die bei der Benzaldehyddarstellung in grossem Maassstabe abfallende künstliche Benzoësäure verdrängt worden. Sie wird ferner zur Gewinnung von Nitro- bezw. Amidobenzoësäure benutzt.

Die Benzoësäure des Handels soll farblos und ohne Rückstand flüchtig sein, den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich klar in verdünntem Ammoniak, in Benzol und Aether lösen.

Ein chlorhaltiges Produkt ist unbedingt zu verwerfen.

Da die Benzoësäure deutlich auf Lackmus reagirt, so lässt sie sich acidimetrisch mit Normalnatronlauge titriren. Wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit empfiehlt es sich dabei, sie zuerst in einem Ueberschusse der Lauge zu lösen und dann mit $^1/_{10}$ Normalsäure zurückzutitriren.

Da in der käuflichen Benzoësäure manchmal Verunreinigungen vorkommen, welche sich der analytischen Untersuchung entziehen, auf den Blaubildungsprocess aber häufig störend wirken, so ist schliesslich ein diesbezüglicher Versuch über ihre Brauchbarkeit entscheidend.

34. Salicylsäure [$C_6H_4 . OH . COOH$].

Die Orthooxybenzoësäure oder Salicylsäure findet gegenwärtig ziemlich starke Verwendung zur Darstellung gelber und anderer Azofarbstoffe.

Die reine Säure bildet farb- und geruchlose, bei 156° schmelzende Nadeln.

Sie löst sich wenig in kaltem (etwa 1 : 500 bei 15°) Wasser, leichter in siedendem Wasser (ca. 1 : 13). Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Die zu medicinischen Zwecken benutzte Salicylsäure ist nahezu chemisch rein.

Für die Farbenindustrie kommt meistens eine weniger reine Säure in den Handel. Dieselbe soll möglichst weiss sein und nicht stark nach Phenol riechen.

Da die Salicylsäure sich bei der alkalimetrischen Titration wie eine einbasische Säure verhält (die zweibasischen Salze reagiren alkalisch), so kann ihr Gehalt durch diese bestimmt werden. Auf einen Aschengehalt ist ebenfalls Rücksicht zu nehmen.

Die Salicylsäure wird nach dem Kolbe-Schmitt'schen Verfahren durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium dargestellt.

35. Gallussäure [$C_6H_2(OH)_3COOH$].

Die Gallussäure, obwohl kein Produkt des Steinkohlentheers, ist als Trioxybenzoësäure aufzufassen, kann daher am besten hier abgehandelt werden. Sie findet gegenwärtig vielfache Verwendung in der Farbenindustrie, so zur Darstellung des Gallocyanins (und analoger Farbstoffe), des Galloflavins und des Anthragallols.

Sie bildet im reinen Zustande farblose Nadeln, welche 1 Mol. Wasser enthalten.

Die wasserfreie Säure schmilzt bei etwa 220°. Eisenchlorid erzeugt in ihrer Lösung einen blauschwarzen Niederschlag.

Da sich ihre alkalische Lösung an der Luft schnell braun färbt, kann ihr Gehalt nicht alkalimetrisch bestimmt werden. Für ihre Beschaffenheit ist daher äusseres Ansehen, ein etwaiger Aschengehalt etc. maassgebend.

Die Gallussäure wird aus Tannin und verschiedenen anderen Gerbsäuren durch Kochen mit verdünnten Säuren, oder durch eine eigenthümliche Gährung dargestellt.

Das Tannin (Galläpfelgerbsäure), ein Anhydrid der Gallussäure, findet ausgedehnte Anwendung in der Färberei und Zeugdruckerei, namentlich als Beize für die basischen Farbstoffe. Von den vielen zu seiner Untersuchung vorgeschlagenen Methoden ist hier nur eine ausschlaggebend, nämlich Probefärben und Probedrucken mit der zu untersuchenden Waare im Vergleich mit Produkten von bekannter Qualität.

Das Tannin bildet ein schwach gelblich gefärbtes, amorphes Pulver. Es soll sich in Wasser ziemlich leicht zu einer wenig gefärbten Lösung auflösen. Kommt auch als sog. „krystallisirtes Tannin", „Nadeltannin" in den Handel.

36. Phtalsäure $[C_6H_4(COOH)_2]$ und Phtalsäureanhydrid $[C_6H_4 . C_2O_3]$.

Die Phtalsäure bildet im reinen Zustande farblose Blättchen oder dicke Prismen, welche bei 213° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser schwierig, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen auf ca. 130° zerfällt sie allmählich in Phtalsäureanhydrid und Wasser[1]). Das Anhydrid bildet lange farblose Nadeln, von schwachem eigenthümlichen Geruch. Es schmilzt bei 128° und siedet bei 277°, sublimirt jedoch schon unterhalb ihres Schmelzpunktes. In heissem Wasser löst es sich unter Uebergang in das Säurehydrat.

In der Technik versteht man unter „Phtalsäure" stets das Phtalsäureanhydrid, welches im sublimirten Zustande in den Handel kommt und für die Darstellung der Phtaleïne (Eosine, Rhodamine, Galleïne etc.) eine wichtige Rolle spielt. Bildet das käufliche Phtalsäureanhydrid farblose Nadeln, die den richtigen Schmelzpunkt zeigen, in Benzol löslich sind und sich ohne Rückstand verflüchtigen, so kann man dasselbe als genügend rein betrachten.

[1]) In der Litteratur findet sich meist die irrthümliche Angabe, dass die Anhydridbildung erst über 200° vor sich gehe. Richtige Angaben finden sich in: Kolbe, org. Chem.

Die Phtalsäure wird durch Oxydation von Chlorderivaten des Naphtalins, namentlich von Naphtalintetrachlorid mit Salpetersäure oder chromsaurem Kali, neuerdings durch Oxydation von Naphtalin mit Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilbersulfat dargestellt. Aus der rohen Phtalsäure wird durch Sublimation das Phtalsäureanhydrid gewonnen.

Aus gechlorten Naphtalinchloriden wird Dichlorphtalsäure durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Antimonpentachlorid, im Chlorstrome Tetrachlorphtalsäure gewonnen. Diese Säuren dienen ebenfalls zur Darstellung von Eosinfarbstoffen. Dichlorphtalsäure schmilzt bei 183—185°, Tetrachlorphtalsäure bei 250° unter Anhydridbildung.

37. Anthrachinon $[C_{14}H_8O_2]$.

Das reine Anthrachinon bildet glänzende, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 277°. Es sublimirt bei wenig höherer Temperatur und siedet über 382°. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, Alkohol und kaltem Benzol, leichter in heissem Benzol, ziemlich leicht in heissem Eisessig. Es löst sich ferner unverändert in heisser Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht, sowie in koncentrirter Schwefelsäure. Durch Erhitzen mit Zinkstaub, sowie mit konc. Jodwasserstoffsäure wird es in Anthracen verwandelt. Erhitzt man Anthrachinon mit alkoholischer Alkalilauge und Zinkstaub oder Natriumamalgam, so färbt sich die Lösung rothviolett, wird jedoch an der Luft schnell wieder farblos. Wendet man völlig absoluten Alkohol an, so ist die entstehende Färbung grün, die geringste Spur Wasser ändert sie jedoch in Violett um.

Das Anthrachinon ist das erste Zwischenprodukt für die Ueberführung des Anthracens in Alizarin. Es kommt selten in den Handel, sondern wird in den Alizarinfabriken selbst dargestellt. Gegenwärtig verwendet man allgemein sublimirtes Anthrachinon, dessen Reingehalt meistens zwischen 98 und 99 % schwankt.

Zur Untersuchung des Anthrachinons auf seine Procentigkeit kann man dasselbe dem Luck'schen Verfahren (s. Anthracenbestimmung, Bd. II, S. 740) unterwerfen. Dabei werden die Verunreinigungen durch weitere Oxydation zerstört, resp. in alkalilösliche Verbindungen übergeführt.

H. Basset (Chem. News **73**, 178) macht den Vorschlag, das Anthrachinon einige Zeit mit Chromsäurelösung und Salpetersäure zu kochen; reines Anthrachinon soll hierdurch keinen weiteren Verlust erleiden, wohl aber das aus technischen Anthracenen erhaltene (2 % und mehr). Fernere Anhalte geben: der Schmelzpunkt, das äussere Ansehen, sowie die vollständige Flüchtigkeit.

Das Anthrachinon wird durch Behandlung des Anthracens mit einem Gemisch von Kalium- oder Natriumbichromat und verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Das Rohprodukt wird durch Lösen in warmer Schwefelsäure, Fällen mit Wasser und schliessliche Sublimation mit Wasserdampf gereinigt.

B. Sonstige Rohprodukte.

1. Methylalkohol (Holzgeist) [$CH_3 . OH$].

Der Methylalkohol bildet im reinen Zustande eine leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit von eigenthümlich alkoholischem Geruch und brennendem Geschmack, welche mit Wasser, Aether und Alkohol in jedem Verhältniss mischbar ist. Der Siedepunkt liegt bei 66—67°. Das spec. Gewicht ist 0,798 bei 0°. Mit Chlorcalcium, sowie mit wasserfreiem Baryt bildet er krystallisirende, durch Wasser zersetzbare Verbindungen, in denen er die Rolle des Krystallwassers zu spielen scheint.

Der Methylalkohol dient in der Farbenindustrie zur Darstellung des Dimethylanilins, des Formaldehyds, sowie des zu verschiedenen Zwecken verwandten Chlor-, Brom- und Jodmethyls. Da es namentlich für den ersteren Zweck auf grosse Reinheit desselben ankommt, so ist seine Untersuchung von der grössten Wichtigkeit. Für dieselbe bieten der Siedepunkt und das spec. Gewicht einigen Anhalt, doch genügen diese Kriterien durchaus nicht, da, namentlich das Aceton, eine gewöhnliche Verunreinigung des Holzgeistes, demselben in diesen Eigenschaften sehr nahe kommt.

Für das specifische Gewicht von Gemischen des reinen Methylalkohols mit Wasser giebt H. Deville die folgende Tabelle.

Spec. Gewicht bei + 9°	Methylalkohol-procente	Spec. Gewicht bei + 9°	Methylalkohol-procente
0·9857	5	0·9072	60
0·9751	10	0·8873	70
0·9709	20	0·8619	80
0·9576	30	0·8371	90
0·9429	40	0·8070	100
0·9232	50		

Das von Deville angegebene spec. Gewicht des reinen Methylalkohols, 0,8070 bei 9°, weicht übrigens von der sonst angegebenen Zahl 0,798 bei 0° ziemlich stark ab.

Für die quantitative Bestimmung des Methylalkohols hat Krell eine sehr brauchbare Methode angegeben. Dieselbe beruht auf der Thatsache, dass derselbe bei Einwirkung von Phosphorbijodid quantitativ in Jodmethyl übergeführt wird, während seine Verunreinigungen nicht in dieser Hinsicht reagiren. Krell beschreibt seine Methode folgendermaassen[1]):

In ein Glaskölbchen von ca. 100 ccm Inhalt giebt man 30 g Phosphorjodid (PJ_3) und verschliesst mit einem doppelt durchbohrten Stopfen (am besten von Glas), dessen eine Bohrung ein in etwas stumpfem Winkel gebogenes Rohr enthält. Das letztere dient mit guter Kühlung als Rückflusskühler und später als Abflusskühler. Die andere Bohrung enthält ein kleines Tropfgefäss von etwa 5 ccm Inhalt. In das Tropfgefäss bringt man genau 5 ccm des zu untersuchenden Methylalkohols von der Temperatur 15° und lässt denselben tropfenweise (in der Minute etwa 10 Tropfen) auf das Phosphorjodid fliessen. Wenn aller Holzgeist eingetropft ist, erwärmt man das Kölbchen 5 Minuten lang in kochendem Wasser, während welcher Zeit der Kühler als Rückflusskühler wirkt. Dann giebt man dem Kühler einige Neigung, genügend um das Destillat ausfliessen zu lassen, und destillirt aus dem Wasserbade ab, so lange noch etwas übergeht. Gegen Ende der Destillation muss sich das ganze Kölbchen in kochendem Wasser befinden. Das Destillat wird in einer gläsernen Vorlage aufgefangen, welche am geeignetsten aus einer graduirten, unten verjüngten und zugeschmolzenen Röhre besteht, so dass der verjüngte Theil eine recht genaue Theilung zulässt. Die ganze Vorlage fasst 25 ccm und wird, nachdem die Destillation beendet, bis zur Marke von 25 ccm mit Wasser gefüllt und zwar so, dass das Kühlrohr mit einem Theil dieses Wassers nachgespült wird. Sollten sich in dem Kühlrohr durchsichtige Krystalle von Jodphosphonium angesetzt haben, so muss man sehr langsam tropfenweise Wasser zum Ausspülen zusetzen. 5 ccm reiner Methylalkohol geben nach Krell 7,19 ccm Jodmethyl von 15°. Es lässt sich daher mit Berücksichtigung des spec. Gewichts des Holzgeistes leicht dessen Procentgehalt aus der gefundenen Jodmethylmenge berechnen.

Grodzky und Krämer[2]) haben diese Methode zu verbessern gesucht. Nach ihren Erfahrungen soll man genauere Resultate erhalten, wenn man statt 30 g Phosphorjodid nur 15 g anwendet, und nach dem Eintropfen des Holzgeistes noch 5 ccm einer Lösung von 1 Th. Jod in 1 Th. Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gewicht hinzufügt. Es wurden alsdann für 5 ccm reinen Methylalkohols 7,2 ccm Jodmethyl er-

[1]) Ber. VI. 1310.
[2]) Ber. VII. 1492.

halten. Die Krell'sche Methode verlangt zur Erzielung genauer Resultate ein sehr exaktes Arbeiten, es kann sonst leicht vorkommen, dass man einige Zehntelkubikcentimeter des so flüchtigen Jodmethyls verliert.

Da gegenwärtig ausserordentlich reiner und hochprocentiger Holzgeist in den Handel kommt, pflegt man mehr Werth auf die qualitative und quantitative Bestimmung der Verunreinigungen zu legen, als auf die Bestimmung des Methylalkohols selbst, welche immer Fehler von einigen Procenten zulässt. Namentlich ist die Bestimmung des Acetons, für welche Krämer eine sehr gute Methode giebt, von Wichtigkeit[1]). Diese Methode beruht auf der Thatsache, dass das Aceton durch Jod bei Gegenwart von Alkalien glatt in Jodoform verwandelt wird, während weder der Methylalkohol noch die übrigen im Holzgeist enthaltenen Körper zur Bildung desselben Veranlassung geben.

Zur Ausführung des Verfahrens ist Folgendes erforderlich: einige graduirte Pipetten, ein Messcylinder mit Stopfen von 50 ccm Inhalt, ein tarirtes Uhrglas, Doppelnormalnatronlauge, Doppelnormaljodlösung und alkoholfreier Aether. Man bringt in den Mischcylinder 10 ccm der Natronlauge, hierzu 1 ccm des Holzgeistes und nach gutem Umschütteln 5 ccm Jodlösung. Nach einigem Stehen fügt man 10 ccm Aether hinzu und schüttelt aufs Neue. Man liest das Volumen der sich trennenden Aetherschicht ab, nimmt einen aliquoten Theil, etwa 5 ccm, mit der Pipette heraus und lässt auf dem Uhrglas verdunsten, wobei das Jodoform in schön gelben Krystallen hinterbleibt. Man stellt das Uhrglas alsdann kurze Zeit über Schwefelsäure und wägt. 1 Mol. Aceton $C_3H_6O = 58$ giebt 1 Mol. Jodoform = 394. Bei Berücksichtigung des spec. Gewichts des fraglichen Holzgeistes lässt sich daraus der Acetongehalt durch einfache Rechnung finden.

J. Messinger schlägt für die Bestimmung des Acetons im Holzgeist ein Titrirverfahren (Ber. d. Chem. Ges. 21, 3366) vor, welches auf folgenden Umsetzungen des Acetons mit Jod in alkalischer Lösung beruht:

$$2\,CH_3 . CO . CH_3 + 12\,KOJ = 2\,CH_3 . CO . CJ_3 + 6\,KOH + 6\,KJ$$

$$2\,CH_3 . CO . CJ_3 + 2\,KOH = 2\,CHJ_3 + 2\,KC_2H_3O_2.$$

Das überschüssige Jod ist als unterjodigsaures Kalium und Jodkalium in Lösung:

$$J_2 + 2\,KOH = KOJ + KJ + H_2O.$$

Hiernach sind 3 Mol. Jod für 1 Mol. Aceton erforderlich. Säuert man nach erfolgter Zersetzung des Acetons an, so wird das überschüssige Jod frei und kann mittelst Natriumthiosulfat titrirt werden.

$$KOJ + KJ + 2\,HCl = J_2 + 2\,KCl + H_2O.$$

[1]) Ber. XIII, 1002.

Zur Ausführung der Analyse sind erforderlich: $^1/_5$N.-Jodlösung, $^1/_{10}$N.-Natriumthiosulfatlösung, Salzsäure vom spec. Gewicht 1,025, Kalilauge (56 g KOH pro 1 l Wasser). Da käufliches Aetzkali fast stets nitrithaltig ist, so werden vor Beginn der Analyse 20 ccm der Kalilauge mit 1—2 dg Jodkalium versetzt, worauf nach dem Ansäuern mit Salzsäure das frei gewordene Jod mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat- und Stärkelösung titrirt wird. Die verbrauchte Menge wird von der bei der Analyse angewandten Anzahl Kubikcentimetern Thiosulfat in Abzug gebracht.

Zur Ausführung der Analyse bringt man 20 ccm oder, bei Methylalkohol von höherem Acetongehalte, 30 ccm Kalilauge und 1—2 ccm des Methylalkohols (bei reiner Handelswaare auch 10—15 ccm) in eine 250 ccm-Flasche mit gut eingeriebenem Stöpsel und schüttelt gut. Sodann lässt man aus der Bürette 20—30 ccm Jod hinzutropfen, schüttelt $^1/_4$ bis $^1/_2$ Minute, bis die Lösung klar erscheint, säuert mit soviel Kubikcentimetern Salzsäure (1,025) an, als man Kalilauge gebrauchte, giebt $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfat im Ueberschuss hinzu, versetzt mit Stärke und titrirt mit Jodlösung zurück. Ist m die gefundene Menge Jod, y die entsprechende Menge Aceton in g, so hat man $y = m \cdot \frac{58}{762} = m \,.\, 0{,}07612$. Wurden n ccm Methylalkohol angewandt, so enthalten 100 ccm desselben $\frac{m}{n} \cdot 7{,}612$ g Aceton. Da gewöhnlich $n = 1$ ist, so ist das Gewicht Aceton in 100 ccm Methylalkohol $= m \,.\, 7{,}612$ g.

Nach den vom Verfasser mitgetheilten Beleganalysen liefert die Methode recht gute Resultate.

Es wird, wie schon bemerkt, gegenwärtig meist nur ganz hochgrädiger Holzgeist verwandt, bei dem die Garantie der Reinheit an und für sich grösser ist. Eine Anzahl von Holzgeistproducenten haben sich über die Prüfungsmethode des Methylalkohols geeinigt und garantiren folgende Eigenschaften ihrer Produkte:

1. Volumprocente nach Tralles' Aräometer nicht unter 99° (0,7995 spec. Gewicht).
2. Acetongehalt nach der Krämer'schen Methode höchstens 0,7 %.
3. Es sollen mindestens 95 % des Methylalkohols innerhalb eines Grades (65,5 bis 66,5) des hunderttheiligen Thermometers überdestilliren.
4. Darf der Alkohol, mit der doppelten Menge 66 %-iger Schwefelsäure versetzt, höchstens eine lichtgelbe Färbung annehmen. (Theerige Verunreinigungen.)
5. 5 ccm des Alkohols dürfen 1 ccm einer Lösung von 1 g übermangansaurem Kali im Liter nicht sofort entfärben. (Aceton.)
6. 25 ccm müssen bei einem Zusatz von 1 ccm Bromlösung, wie solche durch die deutsche Zollbehörde bei der Untersuchung des zum

Denaturiren des Spiritus bestimmten Holzgeistes vorgeschrieben ist[1]), noch gelb bleiben. (Aceton, Phenole.)

7. Der Methylalkohol muss, mit einer beliebigen Menge koncentrirter Natronlauge versetzt, farblos bleiben. (Phenole.)

Ist der Methylalkohol für die Fabrikation von Formaldehyd bestimmt, so muss derselbe auch absolut frei von Chlorverbindungen sein[2]).

2. Chlormethyl [CH_3Cl].

Das Chlormethyl bildet unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen ein farbloses, angenehm ätherisch riechendes Gas, welches mit grüngesäumter Flamme brennt. Es kondensirt sich unter gewöhnlichem Druck bei -22^0 oder bei gewöhnlicher Lufttemperatur unter einem Druck von etwa 5 Atmosphären zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit. Das Chlormethyl wird wenig von Wasser, dagegen sehr leicht von Methyl- und Aethylalkohol absorbirt. Es kommt gegenwärtig im durch Druck verflüssigten Zustande in grossen kupfernen oder eisernen Cylindern in den Handel und wird sowohl zur Methylirung von Anilin, als auch zur Ueberführung des Methylvioletts in Methylgrün und zu anderen Zwecken verwandt. Das Handelsprodukt ist gewöhnlich fast vollkommen rein. Es soll sich im offenen Gefäss rasch und vollkommen ohne Zurücklassung übelriechender Produkte verflüchtigen.

3. Brommethyl [CH_3Br].

Wird in einzelnen Fällen an Stelle des Vorigen zu Methylirungszwecken verwendet und dann in der Regel durch Erwärmen von Bromnatrium mit Holzgeist und Schwefelsäure dargestellt.

Es bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm ätherischem, etwas an Chloroform erinnerdem Geruch und brennendem Geschmack, die bei $4{,}5^0$ siedet und bei 0^0 das spec. Gewicht 1,732 besitzt. Im offenen Gefäss soll es rasch und ohne Rückstand verdunsten.

4. Jodmethyl [CH_3J].

Das Jodmethyl bildet eine farblose, bei 44^0 siedende Flüssigkeit von 2,199 spec. Gewicht bei 0^0, welche sich am Licht allmählich braun färbt. Es besitzt einen angenehmen ätherischen, dem Chloroform ähn-

---

[1]) 1 Theil Brom in 80 Theilen 50 %-iger Essigsäure.

[2]) F. Krüger: Ueber das Vorkommen von Chlorverbindungen im käuflichen „reinen" Methylalkohol. Chem. Ind. **1900**, 91.

lichen Geruch. Das Jodmethyl, welches früher eins der wichtigsten Produkte für die Farbenindustrie war und namentlich zur Darstellung von Jodgrün und Jodviolett diente, findet jetzt nur noch sehr beschränkte Verwendung.

Bei einer Prüfung auf seine Reinheit ist namentlich auf den Siedepunkt Rücksicht zu nehmen. Ist ein Jodmethyl auffallend farblos und färbt sich auch bei längerem Stehen am Licht nicht, so ist es gewöhnlich phosphorhaltig. Noch sicherer kann man auf einen Phosphorgehalt schliessen, wenn es durch eine Spur hinzugefügten Jods nicht gelbbraun gefärbt wird. Auch finden sich öfter Spuren von Schwefelverbindungen darin, die sich durch einen unangenehm lauchartigen Geruch verrathen.

5. Bromäthyl [C_2H_5Br].

Bildet eine leicht bewegliche, farblose, bei 38,8° siedende Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch und einem spec. Gewicht von 1,47. Für seine Untersuchung sind das spec. Gewicht und der Siedepunkt hauptsächlich maassgebend.

Als Verunreinigungen kommen zuweilen Bromal und Bromoform vor, welche jedoch durch ihren höheren Siedepunkt leicht nachzuweisen sind. Schwefelverbindungen lassen sich durch den Geruch erkennen. Eine Beimengung von Aether lässt sich daraus durch Schütteln mit konc. Schwefelsäure entfernen. Man stellt das Bromäthyl am leichtesten durch Destillation von Bromnatrium oder Bromeisen mit Alkohol und Schwefelsäure dar.

6. Jodäthyl [C_2H_5J].

Farblose, am Licht sich bräunende Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch. Siedepunkt 72°, spec. Gewicht 1,975 bei 0°. Das Jodäthyl wird nur noch selten angewandt, da das früher damit dargestellte Hofmann'sche Violett durch das Methylviolett verdrängt ist, und man sich zu anderen Aethylirungen vorzugsweise des billigeren Bromäthyls oder Chloräthyls bedient. Für seine Untersuchung gilt das beim Jodmethyl Gesagte.

7. Essigsäure [$CH_3 . CO\,OH$].

Die reine Essigsäure bildet eine wasserhelle, stark saure Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,0553 bei 15°. Sie siedet bei 118°. In niedriger Temperatur erstarrt sie zu bei 17° schmelzenden blättrigen Krystallen. Das spec. Gewicht nimmt beim Verdünnen mit Wasser

Anfangs zu, bis es bei 80 %-iger Säure mit 1,075 bei 15° sein Maximum erreicht, geht alsdann aber bei weiterem Verdünnen wieder herunter. Eine ausführlichere Tabelle für die Berechnung des Gehaltes einer wasserhaltigen Essigsäure aus dem spec. Gewicht giebt Roscoe. Wir geben dieselbe nachstehend in etwas gekürzter Form:

Spec. Gewicht bei 15°	Essigsäure-procente	Spec. Gewicht bei 15°	Essigsäure-procente
1·0007	1	1·0746	75
1·0067	5	1·0748	80
1·0142	10	1·0739	85
1·0214	15	1·0713	90
1·0284	20	1·0705	91
1·0350	25	1·0696	92
1·0412	30	1·0680	93
1·0470	35	1·0674	94
1·0523	40	1·0660	95
1·0571	45	1·0614	96
1·0615	50	1·0625	97
1·0653	55	1·0604	98
1·0685	60	1 0580	99
1·0712	65	1·0553	100
1·0733	70		

Vgl. auch die Tabelle S. 682.

Da hier die spec. Gewichte ganz verschieden koncentrirter Säuren, z. B. 100 und 43 %, 90 und 65 %, fast zusammenfallen und ausserdem die Differenzen sehr gering sind, so ist die Berechnung aus dem spec. Gewichte im Allgemeinen wenig verwendbar.

Rüdorff empfiehlt den Gehalt stärkerer Essigsäuren aus dem Erstarrungspunkte zu berechnen und giebt dafür nebenstehende Tabelle.

In der Farbentechnik kommt sowohl der sogenannte Eisessig (eine Säure von 95—99 %) als auch eine verdünntere Essigsäure von 35 bis 50% zur Verwendung. Für die Werthbestimmung ist das Titriren mit Normalnatronlauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator stets die sicherste Methode.

Die rohe Essigsäure enthält meist empyreumatische Bestandtheile, welche sich nach dem Verdünnen, oder noch besser nach dem Neutralisiren, durch den Geruch wahrnehmen lassen. Man pflegt an die verdünntere Säure in dieser Hinsicht keine zu hohen Anforderungen zu stellen. 50 ccm auf dem Sandbade innerhalb 1½ Stunden zur Trockne verdampft, dürfen nur ganz wenig Rückstand hinterlassen.

Grössere Reinheit verlangt man gewöhnlich vom Eisessig. Dieser darf nach dem Neutralisiren nicht, oder doch nur wenig brenzlich riechen

100 Theile Essigsäure sind gemischt mit	100 Theile des Gemisches enthalten	Erstarrungstemperatur
0·0 Wasser	0·0 Wasser	+ 16·7°
0·5 -	0·497 -	+ 15·65°
1·0 -	0·980 -	+ 14·8°
1·5 -	1·477 -	+ 14·0°
2·0 -	1·961 -	+ 13·25°
3·0 -	2·912 -	+ 11·95°
4.0 -	3·846 -	+ 10·5°
5·0 -	4·761 -	+ 9·4°
6·0 -	5·660 -	+ 8·2°
7·0 -	6·542 -	+ 7·1°
8·0 -	7·407 -	+ 6·25°
9·0 -	8·257 -	+ 5·3°
10·0 -	9·090 -	+ 4·3°
11·0 -	9·910 -	+ 3·6°
12·0 -	10·774 -	+ 2·7°
15·0 -	13·043 -	— 0·2°
18·0 -	15·324 -	— 2·6°
21·0 -	17·355 -	— 5·1°
24·0 -	19·354 -	— 7·4°

und, mit einigen Tropfen Kaliumpermanganat gemischt, diese nicht sofort entfärben. Schweflige Säure, welche in demselben bisweilen vorkommt, erkennt man am sichersten an der Entfärbung von Jodstärkekleister, sowie an der Schwefelausscheidung, welche die Säure beim Vermischen mit klarem Schwefelwasserstoffwasser giebt.

Der Eisessig dient in der Farbentechnik meist als Lösungsmittel. Verdünnte Essigsäure wird hauptsächlich zum schwachen Ansäuern oder Neutralisiren von Flüssigkeiten verwendet, wo der Ueberschuss einer Mineralsäure nicht zulässig ist. Die Hauptmenge der technischen Essigsäure stammt aus dem bei der trockenen Destillation des Holzes entstehenden Holzessig her und wird meist durch Zersetzen des daraus gewonnenen Natriumacetats mit Schwefelsäure dargestellt.

8. **Oxalsäure** [$COOH . COOH + 2 H_2O$].

Schmilzt etwas über 100° im Krystallwasser. Löst sich in 15 Th. kaltem Wasser, viel leichter in heissem, ebenso in Weingeist. Wird die wasserfreie Säure vorsichtig, nicht über 150° erhitzt, so sublimirt sie unzersetzt, bei raschem Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ameisensäure und Wasser. Das Natriumsalz ist erheblich weniger löslich als das Kaliumsalz. Aus einer gesättigten Kochsalzlösung wird durch Oxalsäure das saure Natriumoxalat abgeschieden.

Das Handelsprodukt ist in der Regel ziemlich rein und enthält höchstens kleine Mengen der Alkali- oder Kalksalze, welche sich durch einen Aschengehalt verrathen.

Für die Untersuchung ist das Titriren mit Normalalkalilauge die bequemste und sicherste Methode. Auch durch Titration mit Chamäleon in schwefelsaurer Lösung lässt sich die Oxalsäure sehr scharf bestimmen. Die Oxalsäure wird in der Farbentechnik hauptsächlich bei der Darstellung der Rosolsäure, des Diphenylaminblaus und zur Bereitung von Salzen (Malachitgrün) verwandt. In der Färberei findet sie öfters zur Herstellung saurer Beizen Anwendung. Für letzteren Zweck, sowie für die Wiedergewinnung aus obigen Processen, ist die von Franz aufgestellte Tabelle von Nutzen, welche das specifische Gewicht wässeriger Oxalsäurelösungen bei einer Temperatur von 15° angiebt.

Specifisches Gew. bei 15°	Gehalt an $C_2H_2O_4 + 2H_2O$	Specifisches Gew. bei 15°	Gehalt an $C_2H_2O_4 + 2H_2O$
1·0032	1 %	1·0226	8 %
1·0064	2 -	1·0248	9 -
1·0096	3 -	1·0271	10 -
1·0128	4 -	1·0289	11 -
1·0160	5 -	1·0309	12 -
1·0182	6 -	1·0320	12,6 -
1·0204	7 -		

9. Formaldehyd $[CH_2O]$.

Das technische Produkt stellt eine 40 %-ige Lösung des Ameisensäurealdehyds in Wasser dar.

Zu dessen Herstellung leitet man Luft durch auf 40 bis 50° erwärmten Holzgeist und über einen aus grobem Kupferdrahtnetz hergestellten und mässig erhitzten Cylinder.

Die wässerige Formaldehydlösung riecht stechend, reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und scheidet beim Einleiten von Schwefelwasserstoff Krystalle $(CH_2S)_3$ ab. Beim Erwärmen mit mässig verdünnter Natronlauge wird Formaldehyd in Ameisensäure und Holzgeist zerlegt. Schon mit verdünntem Ammoniak verbindet er sich leicht zu Hexamethylentetramin. Beim Stehen seiner Lösung geht der Ameisenaldehyd in polymeres Trioxymethylen $(CH_2O)_3$ über, das, einmal aus der Lösung abgeschieden, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist.

Zur qualitativen Prüfung auf Formaldehyd kann man sich folgender Reaktionen bedienen[1]).

[1]) Siehe auch: B. M. Pilhashy, Journ. Americ. Chem. Soc. **1900**, 132.

1. Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung bildet sich ein Silberspiegel.

2. Zu 1 ccm Formaldehydlösung und 10 ccm Wasser giebt man 0,5 ccm Dimethylanilin, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt gut durch. Hierauf macht man mit Natronlauge alkalisch und kocht bis der Geruch nach Dimethylanilin verschwunden ist. Das gebildete Tetramethyldiamidodiphenylmethan wird auf einem Filter gesammelt, gewaschen, in einer kleinen Porzellanschale mit Essigsäure und darauf mit etwas fein gepulvertem Bleisuperoxyd versetzt. Es entsteht eine blaue Farbe (Hydrol).

3. Ca. 20 ccm der auf Formaldehyd zu prüfenden Flüssigkeit werden mit 20 ccm einer wässerigen Anilinlösung (3 g Anilin in 1 l Wasser) versetzt und neutralisirt. Je nach der Menge des vorhandenen Aldehyds entsteht ein weisser Niederschlag oder eine schwache, oft erst nach einigen Tagen eintretende Trübung von Anhydroformaldehydanilin.

4. Da sich Formaldoxim beim Kochen seiner wässerigen Lösung leicht in Wasser und Blausäure spaltet (Scholl, Berl. Ber. **24**, 576), so lässt sich Hydroxylamin auch zum empfindlichen Nachweis von Formaldhyd benützen. Man kocht die zu prüfende Lösung mit der wässerigen Lösung eines Hydroxylaminsalzes (natürlich wird man nicht das salzsaure Salz verwenden) und prüft auf Blausäure (A. Brochet und R. Cambier, C. r. **120**, 449).

5. Nach Lebbin (Pharm. Ztg. **42**, 18) benutzt man als Reagens eine Resorcinnatronlösung von 40—50 % NaOH und 5 % Resorcin. Gleiche Volumentheile dieser Lösung und der zu untersuchenden wässerigen Flüssigkeit (die frei von Farbstoffen und Eiweisskörpern sein muss) werden im Reagensrohr zum Sieden erhitzt und kurze Zeit (ca. $^1/_2$ Minnte) siedend erhalten. Selbst bei Anwesenheit sehr geringer Mengen an Formaldehyd tritt deutliche Röthung ein. Grenze der Empfindlichkeit $^1/_5$—$^1/_{10}$ Milliontel.

6. Wird nach B. A. van Ketel (Pharmac. Weckblad, **31**, No. 49; Jahresb. d. Pharm. **30** (1895), 275) Formaldehydlösung (ca. 35 %-ig) auf starke Schwefelsäure gegossen, so entsteht binnen 3 Minuten an der Berührungsstelle beider Flüssigkeitsschichten ein weisser Niederschlag, der sich in der Formaldehydlösung ausbreitet, so dass nach einigen Stunden die gesammte Formaldehydlösung in eine weisse krystallinische Masse umgewandelt ist. Findet eine schwächere Lösung Anwendung, so tritt die Reaktion bedeutend langsamer ein. Der entstandene weisse, in Wasser unlösliche Körper ist wahrscheinlich eine polymere Modifikation des Formaldehyds; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entwickeln sich Formaldehyddämpfe.

7. Zum Nachweis von Formaldehyd eignet sich auch p-Nitrophenyl-

hydrazin[1]). Giebt man etwas der wässerigen Lösung des Chlorhydrates zu einer selbst ganz verdünnten Formaldehydlösung, so scheidet sich nach ganz kurzem Stehen oder beim Erwärmen Formaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon ab. Letzteres krystallisirt aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmp. 181—182°.

8. Carl Neuberg[2]) benutzt zur Erkennung p-Dihydrazinodiphenylchlorhydrat. Wässerige Lösungen desselben geben mit Formaldehydlösungen nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur, augenblicklich beim Erwärmen auf 50—60°, einen flockigen, gelben Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - NH \cdot N : CH_2 \\ | \\ C_6H_4 - NH \cdot N : CH_2 \end{array}$$

entspricht. Diese Verbindung entsteht in ziemlicher Verdünnung. Formaldehydlösungen von 1 : 5000 färben sich beim Erwärmen mit einigen Tropfen von der Lösung des salzsauren Diphenylendihydrazins momentan hellgelb, bis zur krystallinischen Abscheidung des Niederschlages muss man jedoch einige Minuten warten. Bei Verdünnungen von 1 : 8000 wird die Probe unsicher. Trotzdem sie nicht die Schärfe der Phloroglucinprobe von A. Jorissen[3]) oder der Resorcinprobe von Lebbin (s. oben) besitzt, hat sie vor diesen den Vorzug absoluter Unzweideutigkeit. Denn die durch diese Reaktionen hervorgebrachten Färbungen entstehen in gleicher Weise durch Furfurol.

Die Reindarstellung des Hydrazinchlorhydrates ist übrigens nicht einmal erforderlich. Es genügt, in einem Reagensglase eine Messerspitze Benzidin in Salzsäure zu lösen, nach dem Erkalten unter Kühlung durch fliessendes Wasser mit Nitrit (nach Augenmaass) zu versetzen und das Diazochlorid zu einer Lösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure zu fügen; nach kurzem Stehen kocht man mit wenig Thierkohle auf. Das klare Filtrat enthält genügend Hydrazinchlorhydrat; doch nimmt die Formaldehydverbindung dann manchmal (in Folge Anwesenheit von Zinnverbindungen?) einen orangerothen Farbenton an.

9. Romijn (Pharm. Ztg. **1895**, 407) giebt ein Verfahren zum mikrochemischen Nachweis von Formaldehyd an.

---

[1]) E. Bamberger, Berl. Ber. **1899**, 1207.

[2]) Berl. Ber. **1899**, 1961.

[3]) Journ. de Pharm. et de Chim. **1897**, 167; s. auch Zeitschr. f. angew. Ch. **1898**, 328.

Quantitative Bestimmung wässeriger Formaldehydlösungen[1]).

1. Man schüttelt den zu prüfenden wässerigen Formaldehyd mit kohlensaurem Kalk und versetzt 5 ccm der überstehenden klaren Flüssigkeit mit 50 ccm Normal-Ammoniaklösung, lässt einen Tag lang im verschlossenen Kolben bei Zimmertemperatur stehen und titrirt das überschüssige Ammoniak mit Normal-Salzsäure und Lackmus als Indikator zurück. Nach der Gleichung:

$$6\,CH_2O + 4\,NH_3 = \underset{\text{Hexamethylenamin}}{C_6H_{12}N_4} + 6\,H_2O$$

würde die angewandte Ammoniakmenge zur Bindung von 2,4 g Formaldehyd genügen, entsprechend einer 48 %-igen Aldehydlösung. Für jeden Kubikcentimeter Salzsäure, den man zum Zurücktitriren braucht, sind 0,048 g Formaldehyd in Abzug zu bringen. Wurden n ccm Normalsalzsäure verbraucht, so ist der Gehalt der Lösung = 48 — n . 0,96 % (Legler, Berl. Ber. **16**, 1333; Eschweiler, Berl. Ber. **22**, 1929, Ann. **258**, 97).

Wird bei der Titration aber Methylorange als Indikator angewendet (Lösekann, Berl. Ber. **22**, 1565), so tritt der vollständige Farbenumschlag erst ein, nachdem ausser dem freien Ammoniak auch das schwachbasische Hexamethylenamin in Chlorhydrat umgewandelt worden ist. Der Gehalt der Lösung an Formaldehyd beträgt dann für die vorstehend erwähnten Mengenverhältnisse und bei Verbrauch von n ccm Salzsäure = 64 — n . 1,28 %.

A. Trillat (C. r. **116**, 891) führt den Aldehyd durch gemessenes, überschüssiges Ammoniak in $C_6H_{12}N_4$ über, bläst den Ueberschuss des Ammoniak ab und titrirt es im Destillat.

M. Klar (Pharm. Ztg. **1895**, 438) verfährt folgendermaassen. In einem mit gut schliessendem Glasstopfen versehenen Normalkolben von 250 ccm werden 60 ccm vorher gut durchgeschütteltes Normalammoniak (= 1,0200 g NH_3) und dann 5 ccm Formaldehyd gegeben, umgeschüttelt und 3—4 Stunden bei Seite gestellt. Nach dieser Zeit schüttelt man abermals, um das über der Flüssigkeit stehende Ammoniakgas wieder zur Absorption zu bringen, lüftet dann vorsichtig den Stopfen, giebt schnell 20 ccm Normalsäure hinzu, füllt nun mit Wasser auf 250 ccm auf. In Theilportionen wird dann unter Zusatz eines, höchstens zwei Tropfen Rosolsäurelösung (resp. Lackmus) mit Normalnatronlauge (oder besser $^1/_{10}$N.-Natronlauge) der Ueberschuss der Säure bestimmt; die gefundenen Kubikcentimeter mit 10 multiplicirt geben die zum Zurück-

[1]) S. auch Clowes, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **1899**, 2841; ferner J. Wolff, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **1900**, Heft 2, S. 87.

titriren nöthigen Kubikcentimeter Normalnatron an, woraus sich der Formaldehydgehalt leicht berechnen lässt. Die Titration nimmt man am besten in einer kleinen weissen Porzellanschale vor, da der Farbenumschlag weit schärfer hervortritt als im Becherglas. Da Formaldehyd wohl selten neutral, sondern meist etwas sauer angetroffen wird, so empfiehlt sich ferner, in einem zweiten Versuche mit Normalnatronlauge und Phenolphtaleïn die Säuremenge zu bestimmen und von dem Resultate in Abzug zu bringen. Dieses Verfahren bietet den Vortheil, mit einem Ammoniak von ganz bestimmtem Gehalte zu arbeiten, nur Spuren von NH_3 dabei zu verlieren und beim Titriren viel kleinere Flüssigkeitsmengen zu haben und infolgedessen mit kleinstem Indikatorzusatz einen viel schärferen Umschlag zu erhalten. (S. auch Th. Salzer, Pharm. Ztg. **1895**, 157.)

2. Zu einer wässerigen Lösung von 3 g Anilin in 1 l destillirten Wassers lässt man tropfenweise und unter fortwährendem Schütteln 2 ccm der zu prüfenden Formaldehydlösung zutropfen. Nach 48-stündigem Stehen sammelt man den Niederschlag auf einem gewogenen Filter (im Filtrat muss überschüssiges Anilin nachweisbar sein), trocknet bei 40° und wiegt.

Aus der Gleichung:

$$C_6H_5 . NH_2 + CH_2O = \underset{\text{Anhydroformaldehydanilin}}{C_6H_5N : CH_2} + H_2O$$

ist der Gehalt an Formaldehyd zu berechnen (Trillat, C. r. **116**, 891).

M. Klar (Pharm. Ztg. **1895**, 548) benutzt die Bildung von Anhydroformaldehydanilin zu einer titrimetrischen Methode, die allerdings vor dem Ammoniakverfahren keinen Vorzug aufweist.

3 g reinstes Anilin werden in 1000 ccm Wasser gelöst und zunächst bestimmt, wieviel ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure zur Sättigung von 10 ccm der Anilinlösung erforderlich sind. 10 ccm dieser Lösung werden zu diesem Zwecke in ein Becherglas gegeben, einige Tropfen Kongolösung (1 : 1000) zugesetzt und nun unter Umrühren so lange $^1/_{10}$ N.-Salzsäure zufliessen gelassen, bis die rothe Farbe in ein stark blaustichiges Violett übergegangen ist. Diesen Moment erkennt man daran, dass ein weiterer geringer Ueberschuss die Farbe nicht mehr verändert und erst bei viel grösserem Ueberschuss ein Umschlag ins rein Blaue eintritt. (Man kann auch Kongopapier anwenden.) Aus der verbrauchten Anzahl Kubikcentimeter berechnet man den thatsächlichen Anilingehalt der Lösung. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-HCl = 0,0093 g $C_6H_5NH_2$.

Nun giebt man in einen Normalkolben von 500 ccm Inhalt 400 ccm der titrirten Anilinlösung, lässt dann tropfenweise unter Schütteln 1 ccm der zu untersuchenden Formaldehydlösung aus einer Bürette zufliessen

und füllt dann bis zur Marke 500 ccm auf. Nach einiger Zeit der Ruhe filtrirt man durch ein trockenes Filter in ein trockenes Kölbchen einen aliquoten Theil ab und bestimmt genau wie oben in je 50 ccm dieses Filtrates mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure das überschüssige Anilin. Diese Zahl subtrahirt man von dem ursprünglich zugegebenen Anilinquantum und erhält in der Differenz diejenige Anilinmenge, welche mit dem Formaldehyd in Reaktion getreten ist. Daraus lässt sich leicht die Formaldehydmenge berechnen.

$$\begin{matrix} & O \\ C & H \\ & H \end{matrix} + NH_2 . C_6H_5 = CH_2 . N . C_6H_5 + H_2O.$$

3. Nach Oskar Blank und H. Finkenbeiner (Berl. Ber. 1898, 2979) liefert die Ammoniakmethode ungenaue Resultate; man findet bei 20—40 %-iger Formaldehydlösung etwa 1,5 % zu wenig. Sie haben deshalb ein neues Verfahren ausgearbeitet, das auf der Oxydation von Formaldehyd mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zu Ameisensäure und dem Zurücktitriren der nicht verbrauchten Natronlauge beruht.

3 g der zu prüfenden Formaldehydlösung (bei festem Formaldehyd 1 g) werden in einem Wägegläschen abgewogen und in 25 ccm (bei stärkerer als 45 %-iger Lösung 30 ccm) doppelt normaler Natronlauge, welche sich in einem hohen Erlenmeyer-Kolben befindet, eingetragen. Gleich darauf werden allmählich (in etwa 3 Minuten) 50 ccm reines Wasserstoffsuperoxyd[1]) von 2,5—3 % durch einen Trichter (um Verspritzen zu verhindern) hinzugefügt. Nach 2—3 Minuten langem Stehenlassen wird der Trichter mit Wasser[2]) gut abgespült und die nicht verbrauchte Natronlauge mit doppelt normaler Schwefelsäure zurücktitrirt. Als Indikator wurde Lackmustinktur[3]) angewandt. Bei Bestimmung verdünnterer als 30 %-iger Lösung muss man zur Vervollständigung der Reaktion etwa 10 Minuten nach Zugabe des Wasserstoffsuperoxyds stehen lassen.

Der Procentgehalt an Formaldehyd wird direkt erhalten, indem man die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Natronlauge bei Anwendung von 3 g Formaldehyd mit 2, von 1 g festem Formaldehyd mit 6 multiplicirt.

---

[1]) Das Wasserstoffsuperoxyd ist auf Säuregehalt zu untersuchen und event. ein solcher in Rechnung zu ziehen.

[2]) Bei genauen Bestimmungen ist darauf zu achten, dass das Wasser durch Auskochen vorher kohlensäurefrei gemacht wird.

[3]) Bei Herstellung der Lackmustinktur müssen die rothvioletten Farbstoffe durch Ausziehen mit Alkohol entfernt werden, da sonst der Umschlag nicht scharf ist.

Die Reaktion verläuft unter ziemlich starker Selbsterwärmung und heftigem Aufschäumen im Sinne folgender Gleichung:

$$2\,H\,.\,CHO + 2\,NaOH + H_2O_2 = 2\,H\,.\,COONa + H_2 + 2\,H_2O$$

Vielleicht findet nebenher auch noch folgende Reaktion statt:

$$H\,.\,CHO + NaOH + H_2O_2 = H\,.\,COONa + 2\,H_2O.$$

4. Nach Grützner (Arch. d. Pharmacie, Bd. **234**, Heft 8, S. 634) reducirt Formaldehyd freie Chlorsäure, nicht aber chlorsaure Salze. Es geht aber auch die freie Chlorsäure nicht sofort in Chlorwasserstoffsäure über, sondern es bilden sich zunächst niedere Sauerstoffsäuren und dann entsteht durch weiteren Zerfall Chlor, welches die nebenbei sich bildende Ameisensäure in Kohlensäure und Salzsäure zerlegt. Ist jedoch Silberlösung zugegen, so verläuft der Reduktionsprocess nach folgender Formel:

$$HClO_3 + 3\,HCOH + AgNO_3 = 3\,HCOOH + AgCl + HNO_3.$$

Durch weitere Versuche stellte Grützner fest, dass aus 1 Mol. $KClO_3$ durch 3 Mol. Formaldehyd 1 Mol. KCl bezw. AgCl entsteht.

Zur maassanalytischen Bestimmung verfährt er folgendermaassen: Annähernd 1 g $KClO_3$ werden in einer Glasstöpselflasche in 20—30 g Wasser gelöst, dann 50 ccm $^1/_{10}$N.-Silberlösung, 5 ccm der Formaldehydlösung und etwas Salpetersäure hinzugefügt. Man überbindet die Flasche mit Pergamentpapier und erwärmt unter zeitweiligem Umschütteln $^1/_2$ Stunde lang im lauwarmen Wasserbade. Nach dem Erkalten wird, ohne dass das gebildete Chlorsilber entfernt zu werden braucht, der Ueberschuss der Silberlösung unter Anwendung von Eisenalaun als Indikator mit $^1/_{10}$N.-Rhodanammoniumlösung zurücktitrirt. 1 ccm der $^1/_{10}$ N.-Silberlösung entspricht dem 10000. Theil von 3 Mol. Formaldehyd = 0,0090 g HCOH.

Durch Wägung des ausgeschiedenen Chlorsilbers kann man die maassanalytisch gewonnenen Resultate auf gravimetrischem Wege kontroliren.

5. Formaldehyd setzt sich mit gelöstem salzsauren Hydroxylamin im Sinne folgender Gleichung um:

$$NH_2\,.\,OH\,.\,HCl + HCHO = CH_2 : N\,.\,OH + H_2O + HCl.$$

A. Brochet und R. Cambier (C. r. **120**, 449) gründen auf diese Reaktion eine titrimetrische Methode, bei der als Indikator Methylorange angewendet wird, auf welches salzsaures Hydroxylamin neutral reagirt.

6. Eine quantitative kolorimetrische Bestimmung lässt sich nach Lebbin (Pharm. Ztg. **42**, 18) in Verdünnungen von 1 : 100000 bis 1 : 1000000 analog der Nessler-Reaktion des Wassers mit einer Re-

sorcinnatronlösung (Bereitung s. S. 795) ausführen. Da aber bei starken Verdünnungsgraden keine stabilen Trübungen entstehen, so muss das Erhitzen mit der Resorcinlauge bei allen Vergleichsflüssigkeiten simultan ausgeführt werden. Je 5 ccm Resorcinlauge und der zu untersuchenden Flüssigkeit giebt man in gleich starke Probirgläser, schüttelt um, stellt sie gleichzeitig in ein gemeinsames Becherglas mit Glycerin und erhitzt.

7. Nach C. Neuberg[1]) versetzt man eine kalte, wässerige Lösung von reinstem (mehrfach umkrystallisirtem) salzsauren Dihydrazindiphenyl[2]) langsam und unter beständigem Umrühren mit der formaldehydhaltigen Flüssigkeit und erwärmt im Verlauf einer Viertelstunde sehr allmählich auf 50—60°. Dann lässt man absitzen, filtrirt ohne weiteren Verzug am besten in einem Gooch-Tiegel an der Saugpumpe und wäscht das Hydrazon erst mit heissem Wasser, dann mit Alkohol und absolutem Aether und trocknet im Schrank bei 90°. Dabei muss der Tiegelinhalt seine hellgelbe Farbe bewahren. Nur dann und bei gehöriger Verdünnung erhält man brauchbare Resultate. Letztere ist so zu wählen, dass die Lösung 1—2 Theile Formaldehyd auf 1000 Theile Wasser enthält. (Zusammensetzung des Hydrazon s. S. 796.)

Dieser Methode kann man sich mit Vortheil bedienen, wenn man den Formaldehyd in Gemischen mit beliebigen Aldehyden, Ketonen oder Säuren etc. quantitativ bestimmen will, wo die titrimetrischen Methoden versagen. In diesen Fällen setzt man vor Zugabe des p-Dihydrazinodiphenylchlorhydrats zu der zu prüfenden Flüssigkeit das gleiche bis doppelte Volumen absoluten Aethyl- oder besser Methylalkohols, je nach der Menge anderer Bestandtheile, und verfährt im Uebrigen wie für reine Aldehydlösungen angegeben ist.

Sind ausser Formaldehyd keine auf das Hydrazinsalz, Jod und Thiosulfat wirkenden Körper zugegen, so kann man den Aldehyd auch titrimetrisch bestimmen, indem man in der vom Methylendiphenylendihydrazon durch Filtration getrennten Flüssigkeit das nicht verbrauchte Hydrazin nach der Methode von E. v. Meyer[3]) mittelst Jod und Thiosulfat zurücktitrirt. Doch muss man auch hierbei sehr grosse Verdünnungen anwenden, weshalb die Methode von Blank und Finkenbeiner (s. oben S. 799) den Vorzug verdient.

Der Formaldehyd wird in der Farbenindustrie gebraucht zur Herstellung von Diphenylmethanderivaten (Auramin), von Triphenylmethanfarbstoffen (Neufuchsin, Formylviolett, Helvetiablau, Aurintrikarbonsäure) und von einigen Farbstoffen der Akridinreihe.

---

[1]) Berl. Ber. **1899**, 1963.

[2]) Dasselbe muss sich in Wasser ohne Rückstand lösen.

[3]) Journ. prakt. Chem. **86** (II), 115.

10. Phosgen (Chlorkohlenoxyd) $COCl_2$.

Chlorkohlenoxyd wird zur Darstellung des Michler'schen Ketons, von Krystallviolett, einiger Azofarbstoffe u. a. m. gebraucht und in der Regel in den Farbenfabriken selbst bereitet. Doch kommt es auch in Bomben oder (bei kleineren Mengen) in Form einer Toluollösung in den Handel.

Zu seiner Gewinnung leitet man ein Gemisch aus gleichen Molekülen Chlor und Kohlenoxyd über Thierkohle.

Phosgen bildet eine erstickend riechende Flüssigkeit von 1,432 spec. Gew. bei 0°, die bei 8,2° siedet. Es ist sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig und wird von kaltem Wasser langsam, von heissem rasch unter Bildung von CO_2 und HCl zersetzt.

Es soll kein Chlor enthalten; demgemäss darf beim Versetzen mit Jodkalium höchstens eine schwache Gelbfärbung, nicht aber eine Ausscheidung brauner Flocken (Jod) auftreten.

11. Jod.

Das Jod kommt hauptsächlich in zwei Formen in den Handel. Das gewöhnliche rohe Jod bildet graphitartige graue Klumpen von krystallinischer Textur, das reinere resublimirte Jod graue glänzende Blättchen. Das Jod wird in der Farbentechnik zur Darstellung blaustichiger Eosine benutzt.

Die vollkommene Flüchtigkeit, sowie die Löslichkeit in Alkohol und Jodkaliumlösung werden häufig als Merkmale der Reinheit angesehen, bieten jedoch keine genügende Garantie, da das rohe Jod häufig Chlorjod, Jodcyan und andere flüchtige Verbindungen enthält. Bei den meisten Jodsorten wird man stets zur quantitativen Bestimmung durch Titration mit unterschwefligsaurem Natron oder Arsenigsäurelösung schreiten müssen.

Man stellt den Titer in bekannter Weise entweder auf reines Jod oder arsenige Säure. Für die Untersuchung löst man etwa 10 g der fein zerriebenen Durchschnittsprobe unter Zusatz der doppelten Menge von reinem Jodkalium zum Liter auf und nimmt etwa 50 ccm für die Analyse. Man fügt thioschwefelsaures Natron oder Arsenigsäurelösung im Ueberschuss hinzu und titrirt darauf unter Zusatz von Stärkekleister mit $^1/_{10}$ Jodlösung bis zur schwachen Blaufärbung zurück.

12. Brom.

Dunkelrothbraune, bei 63° siedende und schon bei gewöhnlicher Temperatur sich verflüchtigende Flüssigkeit, welche in der Kälte zu bei

— 7,3° schmelzenden, metallisch glänzenden Blättchen erstarrt. Sein specifisches Gewicht beträgt 2,97 bei 0°. In Wasser löst es sich schwierig, leicht in Eisessig und Aether.

Das technische Brom ist meist nahezu rein und kann ohne weitere Untersuchung angewandt werden. Es dient in der Farbentechnik zur Darstellung des Bromäthyls, sowie zur Herstellung der bromirten Fluoresceïne (Eosin etc.).

Der bei weitem grösste Theil des Broms wird aus den Stassfurter Mutterlaugensalzen durch Destillation derselben mit Braunstein und Schwefelsäure abgeschieden.

13. Zinkstaub[1]).

Der bei der hüttenmännischen Gewinnung des Zinks als Nebenprodukt abfallende Zinkstaub ist ein Gemenge, welches neben metallischem Zink wechselnde Mengen von Zinkoxyd nebst kleinen Mengen von Blei, Kadmium, Arsen etc. enthält. In der Farbentechnik findet er als sehr energisches Reduktionsmittel vielfache Verwendung.

Da das metallische Zink der einzige wirksame Bestandtheil ist, so ist eine Bestimmung desselben für die Beurtheilung seines Werthes durchaus nothwendig. Für diese giebt es verschiedene Wege.

1. Methode von R. Fresenius. Derselbe schlägt vor, den Zinkgehalt aus dem Volumen des mit Säuren entwickelten Wasserstoffs zu bestimmen, Beilstein und Jawein bildeten diese Methode weiter aus.

Ein besonderer Apparat dafür ist von Fr. Meyer beschrieben worden (Ztschr. f. angew. Ch. **1894**, S. 131, 435). Man kann dazu aber auch das Azotometer (Bd. I, S. 116), das Nitrometer mit Anhängefläschchen (Bd. I, S. 128) oder das Gasvolumeter (Bd. I, S. 130) benutzen. Ein einfacher Apparat dafür ist von O. Bach beschrieben worden (Ztschr. f. angew. Ch. **1894**, 291).

In allen diesen Fällen erfährt man zunächst das Volumen des entwickelten Wasserstoffs, das zunächst in bekannter Weise auf 0°, 760 mm Druck und Trockenheitszustand reducirt wird. Bei Annahme des Gewichts 0,08958 g für 1 l Wasserstoff und 32,5 für das Atomgewicht des Zinks muss man die gefundene Zahl von ccm Wasserstoff mit 0,00291135 multipliciren, um das Gewicht des verbrauchten Zinks in g zu finden.

2. Bequemer ist entschieden das von Drewsen[2]) eingeschlagene Verfahren, welches auf der Thatsache beruht, dass das fein zertheilte

[1]) Vgl. Bd. II, S. 319.

[2]) Z. anal. Ch. **1880**, 50.

metallische Zink eine Lösung von Chromsäure (Kaliumbichromat und Schwefelsäure) ohne Wasserstoffentwickelung nach der Gleichung:

$$2\,CrO_3 + 6\,H = Cr_2O_3 + 3\,H_2O$$

reducirt. Beschreibung derselben Bd. II, S 319.

Zu bemerken ist, dass diese, wie alle Methoden, welche auf einer Bestimmung der Reduktionsfähigkeit des Zinkstaubs basiren, durchaus nicht den Gehalt an metallischem Zink richtig angiebt.

Das vorhandene Kadmium und Eisen wirken ebenfalls reducirend auf die Chromsäure und werden hier stets mitbestimmt, da aber der Handelswerth des Zinkstaubs allein durch seine reducirende Wirkung repräsentirt wird, ist dieses ziemlich gleichgültig.

G. Klemp (Ztschr. f. analyt. Ch. 29, 253) empfiehlt, den Zinkstaub durch Kochen mit einer gestellten alkalischen Lösung von Kaliumjodat zu ermitteln.

Durch Bestimmung des beim Ansäuern ausgeschiedenen Jods ergiebt sich die Menge des reducirten Jodats und die des in Wirkung getretenen Zinks. Der Umstand, das hier das ausgeschiedene Jod vor der Titration abdestillirt werden muss, macht die Methode wenig handlich. Der Gehalt des im Handel befindlichen Zinkstaubs an wirksamem Zink beträgt häufig 98—99 %.

14. Chlorzink [$ZnCl_2$].

Das wasserfreie Chlorzink bildet harte zusammengeschmolzene Stücke oder trockene pulverige Massen. Es zieht aus der Luft rasch Feuchtigkeit an und zerfliesst zu einer dicklichen, sehr ätzenden Flüssigkeit. Mit Wasser übergossen, erhitzt es sich stark und löst sich schon in etwa 0,3 Theilen zu einem Syrup.

Das feste Chlorzink dient in der Farbentechnik als wasserentziehendes Mittel, z. B. bei der Darstellung des Tetramethyldiamidobenzophenons und des Krystallvioletts. Häufig enthält es eine mehr oder weniger grosse Menge von Zinkoxychlorid, welches sich beim Eindampfen der Zinkchloridlösung durch partielle Zersetzung bildet. Man erkennt diesen Gehalt an der Ausscheidung von Zinkoxyd, welche das Produkt beim Auflösen in Wasser giebt. Da diese Verunreinigung für manche Zwecke lästig ist, so ist das Produkt in dieser Hinsicht zu prüfen. Man kann im Allgemeinen verlangen, dass eine Lösung von 1 Th. Chlorzink in 10 Th. Wasser noch klar bleibe.

Zur quantitativen Bestimmung löst man 10 g der zu untersuchenden Waare in 100 ccm Wasser und lässt unter Umrühren so lange Normalsäure zufliessen, bis die trübe Lösung klar wird. Zur schärferen

Erkennung der Endreaktion kann auch Methylorange als Indikator angewendet werden. 1 ccm Normalsäure zeigt $\frac{1000}{1035}$ % Zinkoxychlorid an.

Bleibende Trübung oder gar ein schwerer Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst, weist auf Bleigehalt hin.

Man untersucht ferner die Reaktion, ermittelt den Wassergehalt durch Glühen im Porzellantiegel und prüft qualitativ auf Schwefelsäure, Salpetersäure, Eisen und Blei.

In eine ammoniakalische Lösung wird Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Fällung der Metalle eingeleitet, das Filtrat eingedampft und geglüht. Ein etwa verbleibender Rückstand wird auf Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium und ähnliche Verunreinigungen untersucht.

Das Chlorzink wird ausserdem häufig in Lösung angewandt und dient in dieser Form hauptsächlich, um gewisse Farbstoffe, z. B. Methylenblau, in Form von Zinkdoppelsalzen aus Lösungen abzuscheiden.

Die für diesen Zweck nöthigen Chlorzinklösungen werden gewöhnlich direkt durch Auflösen von Zinkabfällen in Salzsäure dargestellt.

Eine Tabelle der spec. Gewichte von Chlorzinklösungen findet sich Bd. II, S. 368.

15. Eisenchlorid.

In der Technik kommt nur das wasserhaltige Eisenchlorid ($Fe_2Cl_6 + 6H_2O$) zur Verwendung. Es bildet gelbbraune Krusten, welche an feuchter Luft zerfliessen und sich ziemlich klar in Wasser lösen sollen. Die Lösung ist gelbbraun gefärbt, reagirt sauer und besitzt einen zusammenziehenden Geschmack.

Eine Verunreinigung mit Eisenchlorür verräth sich durch die blaue Färbung, welche die Lösung des Produkts mit Ferricyankalium giebt. Auf Salpetersäure ist darin nach den gewöhnlichen Methoden zu prüfen.

Das Eisenchlorid dient für die Farbentechnik als Oxydationsmittel, z. B. bei der Darstellung des Helvetiablaus, zur Bereitung einer Malachitgrünmarke (wahrscheinlich Eisendoppelverbindung), zur Zersetzung der Violettkupferverbindung u. a. m.

Da es ein billiges Produkt ist und man keine grossen Anforderungen an seine Reinheit stellt, so begnügt man sich gewöhnlich mit der qualitativen Prüfung. Für Lösungen giebt das spec. Gewicht genügenden Anhalt. Für diese Berechnung genügt die Tabelle von Franz, Bd. II, S. 362.

Handelt es sich um eine genaue quantitative Bestimmung, so ermittelt man zunächst das Eisen, welches in Form von Chlorür zu-

gegen ist durch Titration mit Chamäleonlösung; in einer anderen Probe wird der Gesammteisengehalt in analoger Weise bestimmt, nachdem vorerst das Eisenchlorid durch Behandlung mit Zink und Schwefelsäure reducirt worden. Die Differenz entspricht dem als Chlorid vorhandenen Eisen.

16. Bleisuperoxyd [PbO_2][1]).

Das Handelsprodukt stellt ein dunkelbraunes Pulver oder eine braune Paste dar und kann z. B. durch Behandeln einer Bleiacetatlösung mit Chlorkalklösung dargestellt werden.

Je nach den Arbeitsbedingungen gewinnt man das Produkt als lockere oder mehr kompakte Masse, die entsprechend der verschiedenen physikalischen Beschaffenheit, sich bei den Oxydationsvorgängen nicht durchwegs gleichartig verhält. Die Erfahrung muss lehren, welcher Qualität im einzelnen Falle der Vorzug einzuräumen ist.

Auf Verunreinigungen wird folgendermaassen geprüft. Eine Probe von einigen Gramm wird mit der 10- bis 12-fachen Wassermenge und etwas verdünnter Salpetersäure gekocht und filtrirt. Ein Theil des Filtrates darf mit Silbernitratlösung keine Trübung geben (Abwesenheit von Chlorid), ein anderer Theil wird eingedampft und darf keinen Rückstand zeigen. Ein allfälliger Rückstand wird auf Calcium und Blei geprüft. Zum Nachweis von Schwefelsäure erwärmt man eine Probe mit einer koncentrirten Lösung von Natriumbikarbonat, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Salzsäure im Ueberschuss und mit Chlorbaryum. Eine andere Probe wird in koncentrirter Schwefelsäure gelöst und die Masse nach dem Erkalten mit Wasser und einer neuen Menge der zu untersuchenden Substanz behandelt. Färbt sich die Lösung roth, so ist Mangan vorhanden.

Zur Werthbestimmung werden 3—4 g Pulver oder ca. 10 g Paste abgewogen, mit 100 ccm Halbnormaloxalsäure, 150 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) und (zum Nachspülen) destillirtem Wasser in einem Literkolben durch 1-stündiges Schütteln zersetzt. Man verdünnt auf 1 l, filtrirt und titrirt in 250 ccm, die mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure und etwas destillirtem Wasser versetzt sind, die überschüssige Oxalsäure durch $^1/_5$ Chamäleonlösung zurück. — Bleisuperoxyd wird zur Oxydation von Leukobasen (Tetramethyldiamidotriphenylmethan) u. a. m. verwendet.

17. Zinnchlorür (Zinnsalz).

Das wasserhaltige Zinnchlorür ($SnCl_2 + 2H_2O$), welches allein in der Technik zur Verwendung kommt, bildet durchsichtige, in Wasser sehr leicht lösliche und an feuchter Luft zerfliessliche Krystalle. Das

[1]) Vergl. auch **Bd. I**, S. 129.

Zinnchlorür oxydirt sich an der Luft ziemlich rasch, indem es sich theilweise in Chlorid, theilweise in ein Oxychlorid verwandelt. Es scheidet alsdann beim Auflösen in Wasser reichlich Zinnoxyd aus. Reines Zinnchlorür soll sich klar in luftreinem Wasser lösen, doch darf man an ein technisches Produkt kaum so hohe Anforderungen stellen.

Ein beliebtes Verfälschungsmittel für Zinnsalz ist Magnesiumsulfat, welches sich im Ansehen wenig davon unterscheidet. Es ist daher mittelst Chlorbaryum auf einen stärkeren Schwefelsäuregehalt zu prüfen. Fällt man eine Probe mit Schwefelwasserstoff aus, so soll das Filtrat beim Verdampfen keinen erheblichen Rückstand hinterlassen.

Den wirklichen Gehalt an Zinnchlorür ermittelt man am besten durch Titration mit $^1/_{10}$ Jodlösung in weinsäurehaltiger, mit Natriumbikarbonat übersättigter Lösung.

Zur Beurtheilung seines Werthes ist eine Zinnbestimmung, mit Berücksichtigung der möglichst klaren Löslichkeit, der sicherste Weg.

Nach A. Fränkel[1]) wird die salzsaure Lösung mit überschüssigem Kaliumbichromat versetzt, dann Jodkalium zugefügt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titrirt.

Eine Tabelle über das spec. Gewicht von Zinnchlorürlösungen findet sich Bd. II, 374.

18. Zinnchlorid.

Das wasserhaltige Zinnchlorid ($Sn\,Cl_4 + 5\,H_2O$) bildet eine zerfliessliche Salzmasse und ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich. Es wird hauptsächlich in der Färberei als ein äusserst wichtiges Beiz- und Beschwerungsmittel angewandt. Es soll frei von Zinnchlorür sein und darf daher eine Quecksilberchloridlösung nicht trüben.

Für eine genaue Werthbestimmung ist auch hier die Bestimmung des Zinngehalts das wichtigste Mittel. Da es jedoch meistens in Lösungen angewandt wird, so begnügt man sich gewöhnlich damit, das spec. Gewicht zu bestimmen, aus welchem man den Gehalt nach der Bd. II, S. 375 mitgetheilten Tabelle berechnen kann.

19. Arsensäure.

Die Arsensäure, wie sie in der Farbentechnik zur Verwendung kommt, bildet eine syrupdicke, wässerige Lösung von einem spec. Gewicht von 1,85—2,0. Ihr Gehalt an As_2O_5 schwankt zwischen 60 und 70 %. Am häufigsten wird eine Säure von etwa 63 % Gehalt angewandt, welche ein spec. Gewicht von gegen 1,95 besitzt.

[1]) Mitth. d. technol. Gewerbe-Mus., Wien 1892, 223.

Die Arsensäure dient fast ausschliesslich für den Fuchsinschmelzprocess, wird aber nicht mehr so häufig verwendet. Ihre Beschaffenheit ist für diese Anwendung von grosser Wichtigkeit. Sie soll vor Allem frei von Salpetersäure sein, welche hier leicht durch die gewöhnlichen Erkennungsmethoden nachgewiesen werden kann. Ausserdem darf sie höchstens 0,5—1 % arsenige Säure enthalten. Letztere lässt sich leicht in der durch Natriumbikarbonat abgestumpften Säure durch $^1/_{10}$ Jodlösung messen. Sie soll ferner beim Uebersättigen mit Ammoniak ziemlich klar bleiben. Ein starker Niederschlag deutet auf das Vorhandensein von Kalk, welcher sich häufig in der käuflichen Arsensäure in Form des sauren Arseniats vorfindet.

Man begnügt sich in der Regel damit, stets eine Arsensäure von demselben spec. Gewicht anzuwenden, von deren annähernder Reinheit man sich durch qualitative Prüfung überzeugt. Eine brauchbare Tabelle für die Berechnung des Arsensäuregehalts aus dem spec. Gewicht war bisher noch nicht bekannt. Eine von H. Schiff zusammengestellte Tabelle umfasst nur die spec. Gewichte von 1 bis etwa 1,7 und ist deshalb für vorliegenden Zweck nicht brauchbar.

Für den speciellen Zweck dürfte die nachstehende, von R. Nietzki aufgestellte Tabelle ausreichen, obwohl dieselbe nicht in allen Stücken auf grosse Genauigkeit Anspruch macht.

Spec. Gewicht bei 16°	Gehalt an As_2O_5 %	Spec. Gewicht 16°	Gehalt an As_2O_5 %
1·761	56·5	2·003	66·5
1·781	57·4	2·071	67·7
1·803	58·3	2·112	68·9
1·826	59·2	2·157	70·2
1·850	60·1	2·205	71·7
1·875	61·1	2·257	72·9
1·903	62·1	2·314	74·3
1·932	63·5	2·364	75·5
1·964	64·2	2·446	77·4
1·997	65·3		

Da es häufig vorgekommen ist, dass das spec. Gewicht der Arsensäure durch Zusatz von Natriumarseniat aufgebessert wurde, so ist vor Allem auf ihre fast vollkommene Flüchtigkeit Werth zu legen. Man versetzt die Säure zweckmässig mit etwas reinem Zucker und erhitzt zu starkem Glühen. Reine Arsensäure darf keinen erheblichen Rückstand hinterlassen.

20. Rauchende Schwefelsäure.

Vergl. darüber die ausführlichen Angaben Bd. I, S. 328 ff.

21. Phosphoroxychlorid [$P O Cl_3$].

Phosphoroxychlorid wird dargestellt durch Destillation von 1 Th. entwässerter Oxalsäure mit 2 Th. Phosphorpentachlorid oder durch Behandeln von Phosphortrichlorid mit Kaliumchlorat.

Es bildet eine farblose, lichtbrechende, bei 110° siedende Flüssigkeit von 1,7 spec. Gewicht.

Auf seine Reinheit wird durch Bestimmung des spec. Gewichts und durch fraktionirte Destillation geprüft.

Phosphoroxychlorid wird bei der Darstellung von Viktoriablau, Nachtblau und anderer Farbstoffe gebraucht.

22. Ammoniakflüssigkeit.

Die in der Farbentechnik zur Verwendung kommende Ammoniakflüssigkeit ist von sehr verschiedener Stärke und Reinheit. Das rohe Produkt, wie es bei der Gasfabrikation als Nebenprodukt gewonnen wird, ist meist durch brenzliche Bestandtheile stark verunreinigt, welche sich nach dem Neutralisiren mit Säuren durch den Geruch verrathen. Ein schwefelhaltiges Ammoniak ist für die meisten Zwecke zu verwerfen. Man weist den Schwefelgehalt leicht durch Bleilösung nach. Für die quantitative Bestimmung des Ammoniaks genügt in den meisten Fällen das spec. Gewicht. Wo es auf grössere Genauigkeit ankommt, ist jedoch die alkalimetrische Titration vorzuziehen. Die Analyse der Ammoniakflüssigkeit und Ammoniaksalze ist Bd. II, S. 681 ff. ausführlich beschrieben.

23. Natriumnitrit [$Na N O_2$].

Die Werthbestimmung des Natriumnitrits kann nur Rücksicht auf das wirkliche $Na N O_2$ nehmen; das stets daneben vorhandene $Na N O_3$ ist für die Zwecke der Farbenfabrikation werthlos. Aus diesem Grunde sind hier die Methoden für Bestimmung des Gesammtstickstoffs (durch das Nitrometer oder sonstwie) unanwendbar. Praktisch angewendet wird heute wohl nur die Chamäleonmethode und die Sulfanilsäuremethode.

Lunge[1]) hat diese Methoden in ihren verschiedenen Abänderungen mit einander verglichen und folgende Ergebnisse erhalten. Die ursprüngliche von Feldhaus, wonach man die Chamäleonlösung in eine

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 629.

angesäuerte Lösung von Natriumnitrit einlaufen lässt, bis die rothe Farbe stehen bleibt, führt unausbleiblich zu Verlusten durch Zersetzung von salpetriger Säure zu NO und NO_3H, wobei ein Theil des Stickoxyds verloren geht, wie schon der Geruch anzeigt. Daher fallen die Resultate ganz ungleich und erheblich zu niedrig aus. Richtige Resultate werden dagegen erhalten, wenn man nach der von Lunge schon 1877 vorgeschriebenen Methode (vergl. Bd. I, S. 305) so verfährt, dass man die Salpetrigsäurelösung, in diesem Falle eine wässerige Lösung von Natriumnitrit, in eine bestimmte Menge von Chamäleonlösung einlaufen lässt, die mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und auf 40 bis 50° erwärmt ist, wobei man natürlich langsam einlaufen und gut umschüttteln muss; das Ende der Reaktion ist eingetreten, sobald die Rosafarbe eben verschwunden ist. Man verwendet z. B. 20 ccm einer Halbnormal- (oder 100 ccm einer $^1/_{10}$ N.-) Chamäleonlösung, mit Schwefelsäure angesäuert und wie oben erwärmt und lässt eine Lösung von 1 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser aus einer Bürette einlaufen, bis eben Entfärbung eingetreten ist. Eine genau halbnormale Chamäleonlösung verbraucht pro Kubikcentimeter $\frac{69 \times 0{,}004}{16} = 0{,}01725$ g wirkliches $NaNO_2$, also 20 ccm des Chamäleons 0,3450 g $NaNO_2$ oder 34,50 ccm einer 1 %-igen Lösung von chemisch reinem Natriumnitrit. Hat man in Wirklichkeit n ccm der Nitritlösung gebraucht, so ist der Procentgehalt des Nitrits $= \frac{3450}{n}$ $NaNO_2$. Die Methode ist auf $+0{,}1$ % genau.

Ebenso genau ist die Methode von Kinnicutt (Proc. Amer. Acad. 1883, 275). Man lässt $^1/_{10}$ N.-Chamäleonlösung langsam in neutrale Natriumnitritlösung bis zur bleibenden Rothfärbung einfliessen, setzt dann einige Tropfen Schwefelsäure, dann Ueberschuss von Chamäleon zu, säuert stark an, erhitzt zum Sieden und titrirt das überschüssige Chamäleon mit $^1/_{10}$ N.-Oxalsäure zurück. Gegenüber der Methode von Lunge ist sie umständlicher, ohne genauer zu sein.

In Farbenfabriken ist vielfach eine Methode üblich, wobei man den Diazotirungsprocess im Kleinen nachahmt, indem man Natriumnitritlösung in mit Eis gekühltes Anilin einfliessen lässt, bis Jodkaliumstärkepapier gebläut wird. Von G. Schultz (Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl. IV, 131) wird statt des Anilins eine Lösung von sulfanilsaurem Natron verwendet. Wie Lunge a. a. O. durch eingehende Versuche gezeigt hat, ist diese Methode in beiden erwähnten Formen nicht nur ungleich umständlicher als die Chamäleonmethode, sondern sie giebt auch so weit von einander und von der Wahrheit abweichende (um 8—9 % zu niedrige) Resultate, dass sie als vollkommen unbrauchbar bezeichnet werden muss, ohne dass sie doch (wie man etwa annehmen könnte) dem

Betriebschemiker eine empirische Probe für jeden Einzelfall im Grossen erspart.

Technisches Natriumnitrit pflegt 97 bis 98 % $NaNO_2$ zu enthalten.

24. Kaliumbichromat [$K_2Cr_2O_7$].

Das Kaliumbichromat ist ein äusserst wichtiges Oxydationsmittel und findet namentlich in grossen Mengen für die Alizarinfabrikation Verwendung, wo es zur Ueberführung des Anthracens in Anthrachinon dient. Ueber seine Analyse u. s. w. vergl. Bd. II, S. 365.

25. Natriumbichromat [$Na_2Cr_2O_7$].

Das Kaliumbichromat wird gegenwärtig immer mehr durch das wohlfeilere und viel leichter lösliche Natriumbichromat verdrängt. Dasselbe bildet kleine, leichtlösliche, rothgelbe Krystalle, welche an der Luft leicht feucht werden (Bd. II, S. 366).

Da dieses Salz noch weniger Garantie für seine Reinheit bietet als das Kaliumbichromat, ist hier stets eine Chromsäurebestimmung nach der Bd. II, S. 364 beschriebenen Methode vorzunehmen.

Zweite Abtheilung.

Die Farbstoffe.

Allgemeines.

Die im Laboratorium vorkommenden Untersuchungen von fertigen Farbstoffen können zweierlei Art sein:

1. Ein seiner Natur und Abstammung nach unbekannter Farbstoff soll auf seine chemische Zusammensetzung und Konstitution hin untersucht und dessen Darstellung ermittelt werden.

2. Ein gegebenes Erzeugniss ist auf seinen Färbewerth, bezw. auf Nuance, Färbekraft, Reinheit und Echtheit zu untersuchen.

Auch im ersten Falle wird man zunächst das Verhalten des Farbstoffes zur Faser bezw. dessen Färbeeigenschaften festzustellen trachten, weil damit bereits wichtige Anhaltspunkte für die Erkennung des Körpers zu gewinnen sind; erst dann betritt man den Weg der ausführlichen Untersuchung (s. unten).

Zur Kontrolle der Fabrikate in den Farbenfabriken und für die Werthbestimmung der Handelswaare greift man beinahe aus-

nahmslos zum quantitativen Probefärben gegen ein bekanntes Vergleichsobjekt, den sog. „Typ". Alle sonstigen, zu diesem Zweck gemachten Vorschläge, z. B. das Titriren mit thioschwefelsaurem Natron oder Chlorkalklösung, die Anwendung von kolorimetrischen Methoden u. s. w. sind für die Praxis werthlos[1]).

Die von den Fabriken in den Handel eingeführten Farbstoffe sind nur in vereinzelten Fällen reine chemische Verbindungen. Gewöhnlich enthalten sie grössere oder kleinere Mengen eines indifferenten Verdünnungsmittels, z. B. Kochsalz, Glaubersalz, Dextrin, Zucker etc. Ein Gehalt an ersterem kann von der Fabrikation herrühren; es ist in mehr oder minder grossen Quantitäten bei allen Produkten anzutreffen, zu deren Ausfällung Kochsalz verwendet wurde. Sehr oft aber wird es, gleich den anderen oben genannten Substanzen, den Erzeugnissen absichtlich beigemischt. Solche Zusätze haben durchaus nicht den Charakter von Verfälschungen, sondern erweisen sich, wie gleich gezeigt werden soll, aus verschiedenen Gründen als nothwendig. In der Fabrikation fallen die einzelnen Partien nicht immer in gleicher Stärke und Reinheit aus; das Produkt ist oftmals etwas farbreicher, ein andermal dagegen farbärmer. Der Konsument verlangt nun aber von dem Fabrikanten eine durchaus gleichmässige Waare. Er will genau wissen, wieviel er von derselben auf eine gewisse Quantität Wolle, Seide etc. nöthig hat, um einen bestimmten Farbenton zu erreichen. Dem Fabrikanten bleibt demnach nichts anderes übrig, als die schwächste, aus der Fabrikation hervorgehende Partie als Typ zu benutzen, stärker ausfallende Operationen dagegen durch Hinzumischung eines indifferenten Vehikels auf die Normalstärke zu bringen. Noch weitere Verdünnung erleiden die Farbstoffe häufig, wenn sie in den Kleinhandel, namentlich nach dem Orient übergehen.

Solche Produkte, die mit Rücksicht auf ihre eigenartige Verwendung billig uud nicht allzu farbreich sein sollen, enthalten oft nur wenige Procente an Farbstoff.

Manchmal, namentlich bei ganz theuren Erzeugnissen von hohem Färbevermögen, verlangt der Konsument eine wohlfeilere, wenn auch farbärmere Waare, die ihm nicht zu vermeidende Verluste beim Abwiegen durch die Arbeiter u. s. w. weniger fühlbar werden lässt.

Unter solchen Umständen ist es nun durchaus nöthig, dass sowohl Käufer als Verkäufer den Farbstoffgehalt der Produkte vergleichend feststellen können.

---

[1]) Das Gleiche gilt von der G. Ullmann'schen Prüfungsmethode für basische Farbstoffe (Chem.-Ztg. **23**, **1899**, 1014). S. auch Dr. A. Heinemann: Bemerkungen zu G. Ullmann's Prüfungsmethode (Chem.-Ztg. **24**, **1900**, 58).

Bevor das eigentliche quantitative Färben eingehend besprochen werden kann, ist es nöthig, die Umstände kennen zu lernen, unter denen sich die verschiedenen Farbstoffe auf der Faser fixiren.

Im Allgemeinen zeigen die Theerfarbstoffe ein direktes Vereinigungsbestreben zu der thierischen Faser, somit zu Wolle und Seide. Der pflanzlichen Faser, z. B. Baumwollen- und Leinenfaser, geht diese Eigenschaft gegenüber vielen Farbstoffen ab. Diese bedarf besonderer Fixirungsmittel, z. B. von Gerbsäure, Thonerde, Zinnoxyd etc., mit denen die Farbstoffe unlösliche Verbindungen, sog. „Lacke" bilden. Einige Pflanzenfasern, z. B. die Jute, besitzen die Eigenschaft, die meisten Farbstoffe ohne solche Beizen zu fixiren. Andererseits giebt es auch viele Farbstoffe, welche sich ohne Beizen auf Baumwolle anfärben lassen.

Die Umstände, unter denen sich die Farbstoffe auf der thierischen Faser fixiren, sind ausserdem verschieden. So färben sich die meisten Farbstoffe, deren färbendes Princip das Salz einer organischen Base ist, nur im neutralen oder schwach essigsauren Bade aus. Der Zusatz einer Mineralsäure oder eines sauren Salzes verhindert das Anziehen an die Faser fast vollständig. Zu dieser Gruppe, welche wir als „basische Farbstoffe" bezeichnen wollen, gehört das Rosanilin und ein grosser Theil seiner Derivate. Besitzt der Farbstoff als solcher dagegen den Charakter einer Säure, so ist für das Auffärben desselben die Gegenwart einer Mineralsäure oder eines sauren Salzes nöthig. Wir nennen diese Gruppe: „Säurefarbstoffe". Hierher gehören die meisten Sulfosäuren, sowie die Phtaleïnfarbstoffe. Einige Sulfosäuren, so z. B. die Monosulfosäure des Triphenylrosanilins, zeigen die Eigenschaft, sich in Form ihrer Salze in schwach alkalischer Lösung mit der Faser zu vereinigen. Es findet alsdann ein viel gleichmässigeres Durchdringen der Faser statt. In einem sauren Bade kommt dann schliesslich der Farbstoff erst zur vollen Entwicklung. Diese Farbstoffe werden als „Alkalifarbstoffe" bezeichnet.

Eine vierte Gruppe bilden diejenigen Farbstoffe, welche niemals allein, sondern stets in Form ihrer meist charakteristischen Metalllacke auf der Faser fixirt werden.

Hierher gehören das Alizarin und seine Analogen, das Gallocyanin, das Coeruleïn, das Galloflavin und andere mehr.

Will man einen Farbstoff behufs seiner Werthbestimmung färben, so sucht man vorerst zu ermitteln, in welche jener Hauptgruppen derselbe gehört, und wählt nun einen Farbstoff von bekannter Stärke und möglichst gleicher Nüance als Typ.

Für diese qualitative, mehr nur orientirende Prüfung dienen folgende Anhaltspunkte.

Direkt ziehende Baumwollfarbstoffe. Ein Streifen Baumwollstoff oder ein kleines Garnsträngchen wird etwa 10—15 Minuten in einer mit ein wenig Seife oder Soda oder Natriumphosphat versetzten Lösung des Farbstoffes gekocht und darauf gespült. Die Baumwolle ist deutlich gefärbt und das Bad mehr oder weniger erschöpft. Verbleibt eine noch stark gefärbte Lösung, so wird ein zweiter, eventuell ein dritter Baumwolllappen analog behandelt.

Basische Farbstoffe. Versetzt man die Lösung solcher Farbstoffe mit Tannin- und Natriumacetatlösung, so entstehen stark gefärbte Niederschläge; thierische Fasern werden in neutralem Bade in vollen Tönen, Baumwolle nur schwach angefärbt.

In der warmen Lösung wird Wolle, Seide oder tannirte Baumwolle ca. $^1/_4$ Stunde umgezogen; bei Anwesenheit basischer Farbstoffe tritt Färbung ein.

Säurefarbstoffe färben in der Regel Baumwolle nicht oder nur ganz leicht an und liefern auch auf Wolle in neutralem Bade keine Färbung. Sobald aber zur warmen Flotte ein wenig Schwefelsäure zugefügt wird, so zieht die Wollfaser den Farbstoff rasch an und das Bad ist meist schnell erschöpft. Diese Farbstoffe sind für die Baumwolle ohne Bedeutung, finden aber um so grössere Verwendung zum Färben thierischer Fasern.

Beizenfarbstoffe. Werden Baumwolle und Wolle in neutralem, saurem oder alkalischem Bade gar nicht oder nur in mageren Tönen angefärbt, so liegt voraussichtlich ein Beizenfarbstoff vor. Man führt jetzt gebeizte Wolle oder Baumwolle in die warme Farbstofflösung ein, manipulirt während 15 bis 30 Minuten, wäscht aus und giebt eventuell ein Schönungs- (Seifen-) bad.

Vorzüglich eignen sich zu diesen Versuchen Baumwolllappen, die streifenweise mit verschiedenen Beizen bedruckt sind. Man erhält hierbei in einer einzigen, rasch zu Ende geführten Färbeoperation nebeneinander mehrere Lacke, deren Beschaffenheit oft sofort weitgehende Schlüsse auf die Natur und Zusammensetzung des Farbstoffes ermöglicht.

Probefärben. Ein erfolgreiches Arbeiten setzt Vertrautheit mit demjenigen Gebiete der Färberei voraus, in welches die vorzunehmenden Versuche einschlagen; sichere Beurtheilung der Resultate hinsichtlich Farbstärke, Nüance, Reinheit u. s. w. ist nur dem geübten Auge möglich.

Für das eigentliche quantitative Färben bedarf man:

1. einiger graduirter Pipetten, Maasscylinder und Maasskolben;
2. geeigneter Färbegefässe: Bechergläser (z. B. konische Hartglasbechergläser von ca. 400 ccm Inhalt)[1]), Porzellanbecher oder

[1]) Dr. R. Lepetit, Färber-Ztg. **1893/94**. S. 183 (von Max Kähler und Martini in Berlin zu beziehen).

Porzellanschalen; Becher oder Schalen aus verzinntem Kupfer von 300—1000 ccm Inhalt, welche direkt über Gas oder im Wasser-, Oel-, Dampf-, Chlorcalcium- oder Glycerinbad erwärmt werden;

3. der nöthigen Anzahl an Glasstäben mit ⊓⊔⊓- oder ⊓\/⊓- Form zum Aufhängen und Umziehen der Stränge.

Um ein gleichmässiges Erwärmen zu erzielen, ist es zweckmässig, mehrere Färbegefässe in einem rechteckigen oder runden Blech- oder Kupferkasten zu einer Färbebatterie zu vereinigen.

Einrichtungen dieser Art sind von Marshall (Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, 909 und 996), von Whiteley (Journ. Soc. Chem. Ind. 1891,

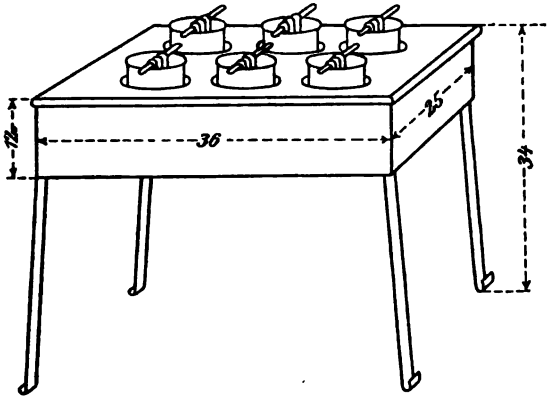


Fig. 82.

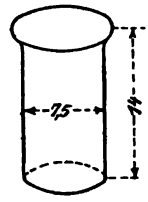


Fig. 83.

521), von Hummel (Handbuch d. Färberei von Knecht, Rawson und Löwenthal 1895, 1002), von S. Kapff (Färber-Ztg. 1898, 357; zu beziehen durch Heinr. Emonds, Aachen) u. A. beschrieben bezw. konstruirt werden.

Eine einfache und praktische Vorrichtung zeigt Fig. 82. Diese besteht aus einem rechteckigen Kupferkasten mit 4 Eisenfüssen und ist zum gleichzeitigen Einstellen von 6 Porzellanbechern (Fig. 83) eingerichtet. Die Letzteren sitzen nicht direkt auf dem Boden des Bades, sondern auf einer, mehrere Centimeter über demselben angebrachten, durchlochten Kupferplatte auf. Als Wärmeflüssigkeit kann Wasser, Glycerin u. s. w. benutzt werden. Das Erhitzen geschieht durch Gas oder durch indirekten Dampf. Im letzteren Falle ist zwischen dem Boden des Gefässes und der Siebplatte eine geschlossene Dampfschlange eingesetzt.

Wo regelmässig viele Färbungen gleichzeitig zu machen sind, wird man mit Vortheil grössere Bäder mit 8 bis 12 Löchern herstellen lassen,

ja unter Umständen mehrere solcher Kupfergefässe auf einem passenden Gestelle derart nebeneinander placiren, dass eine gute Uebersicht und rasches Arbeiten möglich wird. Eine derartige Anordnung ist aus Fig. 84 ersichtlich.

In Fällen, wo schon geringe Temperaturdifferenzen einen Einfluss auf das Endresultat auszuüben vermögen, wird man gut thun, ein Bad von kreisrundem Querschnitt zu wählen und zwischen Boden und Sieb-

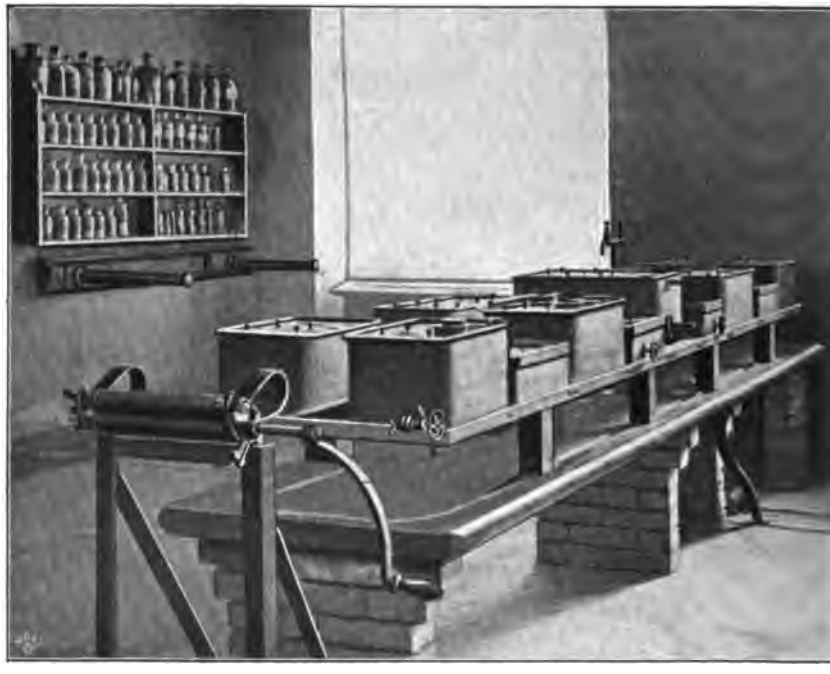


Fig. 84.

platte ein Flügelrad einzulegen, durch dessen Drehung ganz gleichmässiges Erwärmen zu erreichen ist.

Für die Ausführung vergleichender Färbeversuche sind folgende allgemeine Regeln zu beachten:

1. Die zu färbende Faser muss von der gleichen Art sein, wie diejenige, auf welche man den Farbstoff im Grossen anwenden will. (In manchen Fällen sind auch abweichende Verfahren zulässig; so können oft basische Farbstoffe, um das Beizen der Baumwolle mit Tannin zu umgehen, auf Seide oder Wolle ausprobirt werden.)

2. Das Färben, bezw. das Beizen und alle anderen Operationen

müssen sich möglichst genau den Verhältnissen anpassen, welche im Grossbetriebe in Betracht fallen.

(Dabei ist allerdings zu erwähnen, dass es nicht immer möglich ist, alle Bedingungen gleich zu halten; beim Laboratoriumsversuch wird oft ein schnelleres Aufwärmen eintreten, die Waare kommt meist mehr mit den Gefässwänden in Berührung, die Verhältnisse bezüglich Luftzutritt sind andere u. s. w. Ferner ist zu beachten, dass im Färbereibetrieb Bäder öfters längere Zeit benützt werden, indem man jeweilen vor dem Aufstellen einer neuen Partie Waare eine entsprechende Menge frischer Farbstofflösung zugiebt. Dies kann namentlich dann zu Differenzen mit den Resultaten der Probefärberei führen, wenn Farbstoffmischungen vorliegen, deren einzelne Bestandtheile ein ungleichartiges „Ziehen" veranlassen.)

3. Die zu prüfende Waare ist in der Regel mit einem Muster von bekanntem Gehalt, dem sog. Typ, zu vergleichen, der jedesmal mit und neben der zu untersuchenden Waare ausgefärbt werden muss.

4. Damit das Bad möglichst ausziehe und weil hellere Färbungen leichter zu beurtheilen sind, muss die angewendete Farbstoffmenge im Verhältniss zur Faser nicht zu gross sein.

Für die Herstellung der Färbungen benutzt man folgendes Material:

Baumwolle, meist in Strangform, manchmal auch als Gewebeabschnitte (Lappen), selten in Gestalt loser Fasern. Sind Beizenfarbstoffe auszuprobiren, so empfehlen sich die schon oben erwähnten, mit verschiedenen Beizen bedruckten Kattune (sog. Alizarinlappen);

Wolle, am besten das sog. Zephyrgarn, manchmal auch Flanellappen;

Seide in Strangform.

Hier und da wird sich auch die Nothwendigkeit einstellen, auf gemischten Geweben, z. B. auf Halbseide, oder dann auf anderem Fasermaterial, wie Jute, Ramie u. s. w. auszufärben.

Für jede Versuchsreihe werden nun vom gewählten Fasermaterial gleiche Quantitäten, z. B. 5 g abgewogen, also gleich schwere Stränge oder Lappen u. s. w. ausgewählt. Die letzteren werden durch Einschneiden kleiner Löcher an den Enden kenntlich gemacht; Stränge durch Bindfaden mit verschieden grosser Zahl Knoten.

Andererseits wiegt man von dem zu untersuchenden Farbstoff 0,1—1 g ab, löst in heissem Wasser und verdünnt auf 100 ccm. Manchmal, aber selten, muss Alkohol zum Lösen angewandt werden.

Eine gleiche Lösung wird vom Typ und etwaigen anderen Vergleichsmutsern hergestellt.

Je nach dem Zweck, den man erreichen will, kann die Weiterführung der Arbeit sich etwas abweichend gestalten.

Wird ausschliesslich beabsichtigt, unter verschiedenen, zum Ankaufe offerirten Produkten das beste auszuwählen, so färbt man gleiche Gewichtstheile der Faser mit äquivalenten Werthen der verschiedenen Muster, d. h. man wägt im Verhältniss zum Preise ab

z. B. 1 g eines Produktes zu 9 Fcs.
0,9 - - - - 10 -

Diejenige Probe, welche die besten Resultate liefert, entspricht natürlich der billigsten Waare, was auch deren Preis sein mag.

Oder man giebt gleiche Volumina, z. B. 10 ccm, der mit dem zu untersuchenden Muster einerseits und dem Typ andererseits hergestellten Lösung ins Färbebad, in welchem das bereits gleichmässig benetzte Fasermaterial sich befindet und färbt aus. Schon vor Beendigung der Operation erkennt man bei einiger Uebung erheblichere Stärkedifferenzen. Sind solche vorhanden, so fügt man zu der schwächeren Probe noch so viel abgemessene Farbstofflösung zu, bis zum Schlusse beide Färbungen genau dieselbe Stärke zeigen.

Bei dieser Vergleichung muss man die beiden Stränge gleichzeitig aus dem Bade ziehen, da sonst der verschiedene Feuchtigkeitsgrad derselben eine richtige Beurtheilung sehr erschwert. Die Stränge werden darauf in Wasser gewaschen und getrocknet und, da häufig erst im trockenen Zustande feinere Unterschiede zu Tage treten, nochmals genau verglichen.

In der Regel und namentlich wenn mehrere Farbstoffproben von voraussichtlich verschiedener Intensität gleichzeitig zu untersuchen sind, wird folgendes Verfahren am schnellsten zu sicheren Resultaten führen. Vom Typ werden mehrere Färbungen von verschiedener, aber genau bekannter Stärke hergestellt. Man giebt z. B. soviel von der Typ-Lösung zu drei abgewogenen Strängen, dass eine ein-, eine anderthalb- und eine zwei-procentige Färbung entsteht. Es wird nun im Allgemeinen nicht schwer halten, von den Lösungen der zu prüfenden Produkte ein genau gemessenes Quantum von solchem Farbstoffgehalt in die bezüglichen Bäder zu bringen, dass die resultirenden Färbungen mit einer der drei Typ-Färbungen gleiche Stärke zeigen. Trifft dies nicht zu, so hat die Untersuchung wenigstens Annäherungswerthe geliefert, ist aber noch nicht endgültig erledigt. Die Probefärbungen werden nun ihrer Stärke nach zwischen der 1- und $1^1/_2$-, der $1^1/_2$- und 2%-igen Typ-Färbung oder jenseits dieser Grenzen liegen, d. h. sie werden schwächer als die 1%-ige oder stärker als die 2%-ige Typ-Färbung ausgefallen sein. Unter Berücksichtigung der gewonnenen Anhaltspunkte wird ein neuer Versuch vorbereitet. Es sei z. B. die Färbung eines der zu untersuchenden Farbstoffe stärker als die $1^1/_2$ %-ige und schwächer als

die 2%-ige Typ-Färbung. Vom Typ werden nun wieder zwei Proben mit gleichen Intensitäten ($1^1/_2$- und 2%-ig) angesetzt; vom zu prüfenden Objekt stellt man eine oder zweckmässig auch zwei Färbungen her, indem man im letzteren Falle das eine Mal etwas mehr, das andere Mal etwas weniger (gemessene) Farbstofflösung zugiebt als beim ersten Versuch. Bei einiger Uebung wird man die Verhältnisse so treffen, dass die Ergebnisse der zweiten Operation eine sichere Beurtheilung ermöglichen. Wäre dies wider Erwarten nicht der Fall, so müsste eine dritte Probe unter Anlehnung an die letzten Resultate in Aussicht genommen werden.

Das richtige Einstellen zweier Färbungen erfordert ziemlich viel Uebung, vor Allem aber einen gut ausgeprägten Farbensinn. Mit Hülfe dieser Eigenschaften wird man bei einigen Farben noch eine Stärkedifferenz von 1 bis 2% herausfinden. Auch wird man die Stärkedifferenzen soweit annähernd taxiren lernen, dass man bei einer zweiten Färbung das richtige Verhältniss sofort trifft. Die Fehlergrenzen sind übrigens je nach der Natur des Farbstoffes sehr verschieden. So ist z. B. die Bestimmung von rein gelben Farbstoffen die am wenigsten genaue. Ausserdem ist man leicht grossen Täuschungen ausgesetzt, wenn die Farbstoffe in Reinheit und Nüance von einander abweichen.

Reinheit und feinere Unterschiede in der Nüance können nur durch Vergleichung von genau gleich starken Ausfärbungen sicher beurtheilt werden, denn viele Farbstoffe ändern mit der Intensität der Färbung ihre Nüance derart, dass die Nichtbeachtung dieses Umstandes leicht zu groben Täuschungen führen kann. So sehen starke Färbungen mit gelben Farbstoffen rothstichiger aus als schwächere u. s. w.

Die Betrachtung der Färbemuster behufs Beurtheilung soll unter gleichen Beleuchtungsverhältnissen geschehen.

Recht schwierig sind in der Regel diejenigen Farbstoffe zu taxiren, die, wie der technische Ausdruck lautet, „nicht ganz ausziehen“, bei deren Verwendung in der Färberei somit stets ein Theil im Bade verbleibt. Man greift dann zu folgenden Auskunftsmitteln. Nach Beendigung der Färbeoperation taucht man in jede Flotte einen Streifen weissen Filtrirpapiers oder einen weissen Baumwolllappen ein, lässt den Ueberschuss abtropfen, trocknet und vergleicht die gefärbten Papier- oder Stoffstücke.

Empfehlenswerther ist die Herstellung sogenannter „Nachzüge“. Zu diesem Zwecke wird in den nur partiell erschöpften Färbebädern eine zweite Färbeoperation (wenn nöthig eine dritte) mit gleichen Gewichtstheilen an frischem Fasermaterial unter denselben Bedingungen wie beim ersten Versuche ausgeführt. Diese zweiten (bezw. dritten), schwächeren Ausfärbungen (Nachzüge) werden unter sich verglichen.

Manchmal giebt ein bruchweises Färben werthvolle Aufschlüsse über die allfällige Anwesenheit mehrerer Farbstoffe, von fremden Substanzen oder Verunreinigungen. Man giebt ins Färbebad ein erstes Stück Stoff, welches das Bad nicht zu erschöpfen vermag, dann ein zweites u. s. w. Stück, bis die Flotte vollständig ausgezogen ist. Ist der Farbstoff rein, so zeigen die verschiedenen Lappen gleiche Nüancen, wenn sie auch in der Intensität abweichen. (Ist nur vom geübten Auge zu beurtheilen. S. oben.)

Ueber die mannigfachen Einzelheiten, die beim Färben des verschiedenartigen Fasermaterials mit den zahlreichen Gliedern der Theerfarbstoffreihe zu beobachten sind, ist hier nicht der Ort eingehend zu berichten. Folgende Erörterungen werden als allgemeine Wegleitung für die befriedigende Durchführung der meisten Versuche genügen.

Ausfärbungen auf Seide. Für das Probefärben wird in der Regel abgekochte Seide, sog. „Cuite" verwendet und zwar, da die meisten Farbstoffe diese Faser direkt färben, in ungebeiztem Zustande. Vor dem Einlegen ins Färbebad wird sie immer angenetzt. Meist genügt ein Bad aus Wasser, das mit Essigsäure oder Schwefelsäure versetzt ist; manchmal verwendet man „Bastseife"[1]) ($^1/_6$ bis $^1/_3$ des Volumens vom anzuwendenden Wasser) und giesst in diesem Falle die abgemessene Bastseife zuerst ins Färbegefäss, erwärmt, setzt die nöthige Menge Essigsäure oder Schwefelsäure zu („die Bastseife wird gebrochen"), füllt mit Wasser auf, giesst die Farbstofflösung hinein und stellt nach gutem Mischen die Seide auf. Nach mehrmaligem Umziehen wird der Strang wieder aufgelegt, das Bad kochend gemacht, die Seide wieder ins Bad gebracht und unter häufigem Umziehen fertig gefärbt. Darauf giebt man auf einem andern Bad ein oder zwei mal reines Wasser, zieht behufs Auswaschens mehrmals um und „avivirt" zum Schluss auf frischem Wasser, das mit Essigsäure oder Schwefelsäure ganz schwach angesäuert ist. Nach mehrmaligem Umziehen wird ausgerungen und getrocknet.

Die meisten Anilinfarben werden auf heisser Flotte gefärbt; die Temperatur wird nach und nach bis zum Siedepunkt gesteigert. Manche Farben, z. B. die Eosine, geben lebhaftere Nüancen, wenn sie nicht so heiss ausgefärbt werden.

Gewisse Farbstoffe (Fuchsin, Methylviolett etc.) sind auch aus neutralem Bade zu färben.

Nur wenige Farbstoffe werden auf fetter Seife ausgefärbt. Für

---

[1]) Bastseife ist die beim Entschälen der Seide gewonnene Flüssigkeit und stellt eine Lösung von Sericin in Marseillerseifenlösung dar. Ein Zusatz zum Färbebad bewirkt nicht zu rasches Ziehen und egaleres Färben, zugleich wird die Seide mehr geschont und erhält höheren Glanz.

solche bereitet man das Bad durch Versetzen von heissem, destillirtem Wasser mit so viel Marseillerseife, dass ein leichter Schaum entsteht. Es wird dann heiss ausgefärbt, gut gewaschen und avivirt.

Für die Prüfung von Alizarin und anderen Beizenfarbstoffen muss die Seide entsprechend vorgebeizt werden.

Zum Beizen mit Thonerde bringt man die Faser z. B. auf ein Bad von abgestumpftem eisenfreien Alaun, zieht mehrmals um, lässt etwa 12 Stunden in der Beize liegen, ringt aus, zieht in kalter Wasserglaslösung von 1° Bé. kurze Zeit um, windet aus und geht nach dem Auswaschen direkt ins Färbebad, das aus 1 Th. Bastseife und 5 Th. Wasser besteht und mit Essigsäure gebrochen ist. Die Temperatur wird langsam zum Kochen getrieben und etwa 1 bis $1^1/_2$ Stunden auf dieser Höhe gehalten; dann folgt spülen, seifen und aviviren.

In ganz analoger Art kann mit Chromchlorid 20° Bé. (Badische Anilin- und Sodafabrik) oder mit Chrombeize G A III 20° Bé. (Farbwerke Höchst) verfahren werden.

Ausfärbungen auf Wolle. Es werden meistens Zephirgarnstränge oder Flanelllappen in gut gereinigtem (entfettetem) Zustande benutzt. Das Material wird in lauwarmem Wasser angenetzt, aufgelegt und nachdem die Farbstofflösung zugesetzt, ins Bad zurückgegeben. Unter fortwährendem Umziehen erhitzt man allmählich zum Kochen und unterhält diese Temperatur während $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde. Für manche Farbstoffe ist es vortheilhafter die Operation bei etwas niedrigerer Temperatur auszuführen.

Farbstoffe, welche aus neutralem Bade färben, können ohne Zusatz oder mit 10—20% Glaubersalz gefärbt werden; für Säurefarbstoffe verwendet man ein saures Bad (5% Schwefelsäure und 10—20% Glaubersalz oder 10—15% Weinsteinersatz [Natriumbisulfat]; oft ist eine Beigabe von Alaun oder Chlorzinn von Vortheil.)

Liegen Beizenfarbstoffe vor, so wird die Wolle in der Regel mit Kaliumbichromat (3%) und Weinstein ($2^1/_2$ %) oder Milchsäure (1—2 %) bezw. mit Fluorchrom (4 %) und Oxalsäure (1 %) während etwa $1^1/_2$ Stunden angesotten, gewaschen und auf das laue Färbebad gebracht. Unter Umziehen treibt man die Temperatur langsam zum Kochen und kocht etwa $1^1/_2$ Stunden fort.

Für manche Farbstoffe ist ein Ansieden nicht nothwendig; man giebt die Beize (Alaun, Kaliumbichromat, Fluorchrom etc. mit allfälligen Hülfssubstanzen) direkt ins Färbebad (Einbad-Verfahren).

Ausfärbungen auf Baumwolle. Die Baumwolle wird in der Regel in Strangform angewendet. Sie soll gut ausgekocht und gewaschen werden; für helle, lebhafte Farben ist gebleichtes Material erforderlich.

Substantive Farbstoffe (Benzidin-Farben) werden unter Zusatz

von 20—50 % Kochsalz oder Glaubersalz, von Potasche (5 %), Schmierseife (5 %), Kernseife (3 %), Soda, phosphorsaurem Natron, Wasserglas oder Gemischen dieser Substanzen ausgefärbt.

Man geht bei 50—60° ins Färbebad ein, erwärmt im Laufe von ½ bis 1 Stunde unter Umziehen zum Kochen, ringt aus und trocknet. Manchmal wird vor dem Trocknen gewaschen, oft die Waare geseift und in andern Fällen mit Lösungen von Kupfervitriol oder Kaliumbichromat nachbehandelt.

Für basische Farbstoffe wird die Baumwolle mit Tannin gebeizt. Die Stränge werden zu diesem Zwecke in einer Lösung von 2—5 % Tannin bei etwa 50—70° kurze Zeit umgezogen, cirka 6 Stunden (am besten über Nacht) in der Beize liegen gelassen, wieder umgezogen und darauf in einem lauen Brechweinsteinbad (2—3 %) während 15 Minuten hantirt.

Die gut gewaschene Waare wird auf lauwarmem Bade ausgefärbt. Dauer ½—¾ Stunden.

Beizen mit Thonerde. Die Baumwolle wird in einer Lösung von basisch schwefelsaurer Thonerde umgezogen, etwa 5 Stunden ins Bad eingelegt, nach dem Ausringen 20 Minuten durch eine laue Lösung von Soda oder Wasserglas oder phosphorsaurem Natron genommen, ausgewaschen und auf dem lauen, allmählich auf 90—95° erwärmten Färbebade (während 1—1½ Stunden) ausgefärbt. Nach vollständigem Spülen giebt man oft eine Avivage (z. B. Seifenbad).

Beizen mit Chrom. Die Stränge werden 4 Stunden in Chlorchrom von 20° Bé. (Badische Anilin- und Sodafabrik) eingelegt, ausgerungen, gespült und gefärbt. Für dunkle Färbungen wird die Operation wiederholt.

Oder man benutzt die Beize G A I der Höchster Farbwerke, legt die Waare 12 Stunden hinein und bringt nach dem Abwinden in eine Lösung von 30 Gramm Sodasalz in 1 l Wasser bei 60° C. während einer halben Stunde, spült und färbt aus.

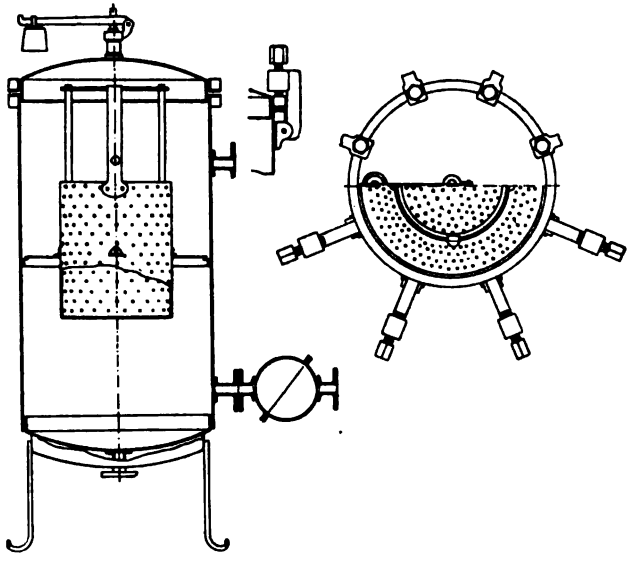
Die wahren Beizenfarbstoffe, wie Alizarin etc., sind meistens schwerlöslich und werden nur im Färbebade suspendirt. Sie müssen stets in ganz neutralem oder schwach essigsaurem Bade gefärbt werden, und die Alkalität des angewandten Wassers ist deshalb vorher stets mittels Essigsäure zu korrigiren. (Für ihre Ausfärbung benutzt man sehr oft die bereits oben erwähnten streifenförmig mit verschiedenen Beizen bedruckten Kattune [Alizarinlappen]. Die Ausfärbung selbst ist durch anhaltendes Kochen zu bewerkstelligen.)

Druck-Versuche werden stets den im Grossen befolgten Verfahren nachgebildet. Der Raum gestattet es nicht, auf die Details näher einzugehen; es kann daher nur das Princip wiedergegeben werden.

In der Kattundruckerei werden Farbstoffe verwendet, welche entweder mit Tannin oder mit Metalloxyden unlösliche Lacke bilden. Es sind dieses die basischen Farbstoffe und die eigentlichen Beizenfarbstoffe (Alizarin, Oxazine etc.).

Erstere werden unter Zusatz von verdünnter Essigsäure und Tannin oder von Tanninweinsäure (d. h. eine Lösung von 50 Th. Tannin und 5 Th. Weinsäure in 50 Th. Wasser) mit einem Verdickungsmittel angerührt, bei letzteren wird an Stelle des Tannins Thonerde-, Chrom- oder Eisenacetat (oder auch Thonerderhodanat) zugesetzt.

Fig. 85.



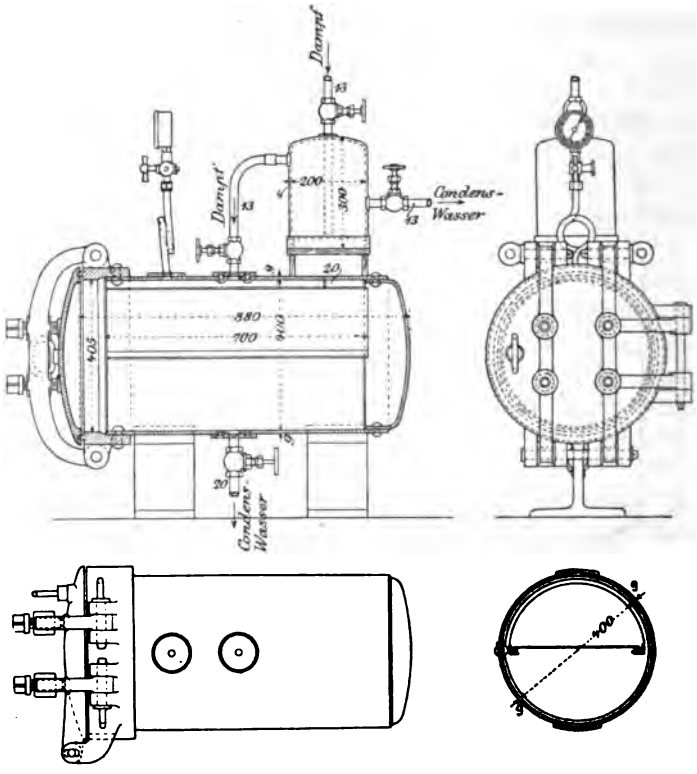
Man druckt auf, trocknet und dämpft. Wo die Muster nicht mit den Stücken behandelt werden können, benutzt man kleine stehende oder liegende Kupfer- oder Eisenblechkessel (siehe Fig. 85 u. 86) als Dämpfapparate. Durch das Dämpfen wird hauptsächlich die zugesetzte, aber auch die in den Metallacetaten enthaltene Essigsäure verjagt. Dabei geht der Farbstoff mit dem Tannin oder mit dem zurückbleibenden Metalloxyd die Lackbildung ein und wird dadurch auf der Faser fixirt. Nach dem Dämpfen wird gewaschen und bei ca. 50° geseift.

Die mit Tannin hergestellten Muster erhalten vor dem Waschen ein Brechweinsteinbad bei 60° C. (5 bis 10 g Brechweinstein in 1 l Wasser).

Wie bei den Ausfärbungen, so wird auch in der Probedruckerei der Typ zur Untersuchung mitgenommen; die erhaltenen Druckmuster

werden mit einander verglichen. Während Nüance und Reinheit meist mit hinlänglicher Schärfe zu beurtheilen sind, gelingt es nur dem gut Geübten — brauchbare Einrichtungen vorausgesetzt — auch die Stärkeverhältnisse in der erforderlichen Genauigkeit zu ermitteln. Bieten die Resultate nicht hinreichende Garantie für Zuverlässigkeit, so wird man die letztere Frage besser auf dem Färbewege zu entscheiden suchen.

Fig. 86.



Für Wolldruck-Versuche verwendet man Flanell in gut gereinigtem Zustande. Vor dem Druck wird die Waare „gechlort", d. h. man zieht sie durch ein verdünntes Chlorkalk- oder Chlornatronbad, passirt darauf durch verdünnte Säure, spült gut, trocknet und druckt.

In manchen Fällen präparirt man die Wolle mit einer Lösung von zinnsaurem Natron und nachfolgendem Säurebad oder mit Aluminiumacetat.

Die Druckfarben bestehen aus der verdickten Farbstofflösung und etwas Essigsäure oder Weinsäure oder Oxalsäure. Für eigentliche

Beizenfarbstoffe (z. B. Alizarin) muss natürlich noch die entsprechende Metallbeize zugegeben werden.

Die Fixation geschieht durch Dämpfen, aber meist ohne Druck.

Seide wird direkt mit der verdickten Farbstofflösung, welche etwas freie Säure enthält, bedruckt.

Echtheitsproben. Ausser der Farbstärke ist häufig die Widerstandsfähigkeit der Farbstoffe in Form ihrer Färbungen gegen die Wirkung von Wasser, Alkalien, Säuren, des Sonnenlichts u. s. w. zu prüfen. Es kann dies in folgender Art geschehen.

Wasserechtheit. Zu dieser und den folgenden Proben wird am besten Garn (oder loses Fasermaterial) verwendet, dasselbe mit ungefärbtem Garn zu einem Zopf verpflochten und in diesem Zustande während einiger Zeit, z. B. über Nacht, in Wasser eingelegt. Letzteres soll sich nicht färben und das in den Zopf eingezogene ungefärbte Garn soll weiss bleiben.

Seifen- bezw. Waschechtheit. Ein nach voriger Angabe bereiteter Zopf wird etwa $^1/_4$ Stunde in einem Seifenbade ($^1/_2$—1 %-ige Lösung von Marseillerseife) bei 50—60° umgezogen. Erträgt der Farbstoff diese Behandlung gut, so wiederholt man den Versuch in kochendem Seifenbade. Farbstoffe, welche für die Kattundruckerei bestimmt sind, müssen ein längeres Seifen bei etwa 60° ertragen, ohne merklich abzunehmen.

Ist unversponnene Baumwolle zu prüfen, welche für die Herstellung von halbwollenen Geweben bestimmt ist, so wird sie mittelst Handkratzen mit weisser Wolle vermischt und darauf in eine 50° warme Lösung von etwa $^1/_2$% Schmierseife während $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde eingelegt. Darauf wird gut gewaschen und die Beschaffenheit der Wollfaser, der Baumwollfaser, der Seifenlösung und des Waschwassers geprüft.

Die Walkechtheit ist namentlich für die Farbstoffe von Wichtigkeit, welche zum Färben der für die Tuchfabrikation bestimmten losen Wolle benutzt werden. Sie ist eine Eigenschaft, welche fast nur den wahren Beizenfarbstoffen eigen ist.

Die Procedur der Walke besteht in einem Reiben und Kneten der Wolle mit Seifenlösung, durch welche eine gewisse Verfilzung der Wollfaser bewirkt werden soll.

Dabei darf erstens der Farbstoff nicht erheblich von der Faser abgehen, andererseits darf aber neben den gefärbten Fäden befindliche weisse Wolle nicht angefärbt werden.

Für die Walkprobe wird die Färbung am besten auf loser Wolle ausgeführt. Man verflicht dieselbe nach dem Färben mit weisser Wolle und knetet einige Zeit mit Seifenlösung kräftig durch. ($^1/_2$—1 % Schmierseife mit oder ohne Zusatz von Soda, Walkererde u. dergl.) Dabei

darf vorerst der entstehende Seifenschaum nicht merklich gefärbt werden. Man wäscht alsdann mit Wasser gut aus und legt die Probe auf angefeuchtetes Filtrirpapier, wo man sie möglichst langsam trocknen lässt. Die weisse Wolle darf nicht oder doch nur sehr wenig angefärbt werden. Man bezeichnet ein solches Anfärben in Weiss als das „Abbluten" des Farbstoffes. Zu bemerken ist, dass sich diese Erscheinung meistens erst dann zeigt, wenn die Seife völlig ausgewaschen wurde. Die Eigenschaft, nicht abzubluten, kommt hauptsächlich den Farbstoffen zu, welche auf metallische Beizen färben und ist auch dann meistens nur dem Chromlack eigen.

Es ist wohl zu beachten, dass die Fabrikwalke in der Regel intensiver wirkt, als wie die im Kleinen durchgeführten Versuche es vermögen; in wichtigen Fällen wird man deshalb gut thun, das Probestück mit einer Partie Waare einem entsprechenden Walkprocess im Fabrikbetriebe zu unterwerfen.

Alkaliechtheit. Der Baumwollstrang wird mit ungefärbter Baumwolle zu einem Zopf verpflochten und während $^1/_2$—1 Stunde in ein laues Sodabad (1—3%-ig) eingelegt. Oft schon in feuchtem Zustande, manchmal erst nach dem Waschen und Trocknen, werden eingetretene Veränderungen bemerkbar.

Wolle wird in Ammoniak von verschiedener Koncentration eingelegt und ebensowohl in feuchtem Zustande als nach dem Trocknen genau beobachtet.

Oder man tränkt mit einer 5%-igen Sodalösung und prüft nach dem Eintrocknen.

Bleichechtheit. Wolle und Seide werden während einiger Stunden in die Schwefelkammer eingehängt, oder für einen Tag in verdünnte, wässerige schweflige Säure gelegt, in beiden Fällen gewaschen und getrocknet.

Unter Umständen ist es auch nothwendig, die Wirkung einer verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung kennen zu lernen.

Baumwolle wird in eine Chlorkalklösung von $^1/_4$—$^1/_2{}^0$ Bé. eingelegt, nach $^1/_2$—1 Stunde gewaschen, durch ein ganz verdünntes Schwefelsäurebad (1,005 spec. Gew.) gezogen, vollständig gespült und getrocknet.

Auf Reibechtheit prüft man durch starkes Reiben des gefärbten Musters auf weissem Baumwollstoff oder rauhem weissen Papier; die Intensität der Färbung der Reibfläche erlaubt namentlich dann ein Urtheil, wenn ein Farbstoff von bekannter Reibechtheit zur vergleichenden Untersuchung beigezogen wurde.

Eine maassgebende Beurtheilung der Schweissechtheit kann nur durch Vornahme grösserer Versuche, die den praktischen Verhältnissen angepasst sind, erreicht werden.

Auf Bügelechtheit wird durch heisses Bügeln geprüft. Die Färbung soll sich hierbei nicht verändern oder dann nach kurzer Zeit beim Liegen an der Luft wieder in der ursprünglichen Beschaffenheit erscheinen.

Dekatirechtheit. Eine Probe wird der Wirkung von gespanntem Dampf bei etwa 110° ausgesetzt; oder man dämpft sie, wo die Möglichkeit gegeben, mit einem im Grossen zu behandelnden Stück.

Lichtechtheit (Wetterechtheit). Unter Lichtechtheit versteht der Praktiker in der Regel nicht nur die Beständigkeit gegen Licht und Luft, sondern auch gegen die Wirkung von Wärme, Feuchtigkeit, Staub und der darin etwa vorhandenen sauren und alkalischen Bestandtheile. Deshalb empfiehlt es sich, die Proben nicht „hinter Glas und Rahmen" vorzunehmen.

Die zu prüfenden Muster (Stränge oder Stofflappen) werden (zweckmässig neben Proben von bekanntem Echtheitsgrad) auf einem glatt gehobelten, sauberen Brett oder auf einem Pappdeckel neben einander befestigt, etwa zur Hälfte mit einem Stück Papier oder Karton bedeckt und in diesem Zustande im Freien der Wirkung des Lichtes, der Luft u. s. w. ausgesetzt. Die Expositionszeit und die Witterungsverhältnisse (ob und wie viel Sonnenschein oder Regen) werden notirt und von Zeit zu Zeit die Muster behufs Ermittlung allfällig eingetretener Veränderungen genau besichtigt.

Um zuverlässige Resultate zu gewinnen, ist zu berücksichtigen, dass die Echtheit gegen das Licht abhängig ist von der Intensität des Farbstoffes; schwache Färbungen sind weniger widerstandsfähig als starke; man darf deshalb stets nur Muster von gleicher Farbstärke exponiren. Ferner müssen komparative Färbungen gleichzeitig neben einander und nicht hinter einander angestellt werden, denn nach Untersuchungen von Bunsen und Roscoe zeigen sich Schwankungen in der chemischen Wirkung des Tageslichtes nicht nur innerhalb des Tages, sondern auch innerhalb des Jahres. Im Winter braucht eine Färbung oft drei und vier mal so lange Zeit um ebenso weit zu verblassen, wie im Sommer. Im Weiteren ist es nicht angängig, die auf einem Fasermaterial gemachten Erfahrungen auf andere Fasern zu übertragen. In der Regel sind die mit ein und demselben Farbstoff hergestellten Färbungen am unechtesten auf Papier, dann folgt Baumwolle, am besten halten sie auf Wolle und Seide. Auch da giebt es übrigens Ausnahmen[1]).

Die Ansprüche an Lichtechtheit sind bei den verschiedenen Farbstoffen durchaus verschieden, man wird daher Vergleichsmuster aus-

[1]) Kischelt, Zeitschr. f. ang. Chem. **1897**, 100. S. auch Chem. N. XXIV, **1896**, S. 205, 218; Lehne, Färber-Ztg. **1897**, 138.

suchen, welche dem Zweck des zu untersuchenden Farbstoffes entsprechen.

Als Werthmesser für die Lichtechtheit benutzen A. Scheurer und A. Brylinski[1]) Küpenfärbungen auf Baumwolle von drei Intensitäten. Deren Abschwächung im Sonnenlicht wird mit der gleichzeitig eintretenden Veränderung der zu prüfenden Probe verglichen. Vom Küpenblau werden drei Abstufungen im Vorrath gefärbt:

1. Typ: ein Dunkelblau mit 4 Zügen, enthalt. 1,2 g Indigotin pro qm[2])
2. - - Mittelblau - 2 - - 0,52 g - - -
3. - - Hellblau - 1 Zug, - 0,25 g - - -

Der zu untersuchende Farbstoff wird ebenfalls in drei Stärken, einer dunkleren, mittleren und helleren Färbung, aufgesetzt. Die Belichtung geschieht hinter Glas, unter Anwendung des Marchand'schen Apparates und dauert zunächst so lange, bis Typ 3 (hellindigoblau) die Hälfte seiner Stärke eingebüsst hat. Nimmt das Auge an der schwächsten Färbung der zu untersuchenden Probe noch keine Veränderung wahr, so wird die Belichtung fortgesetzt, bis Typ 2 (mittelindigoblau) um die Hälfte abgeblasst ist u. s. w.

Als sehr echt wird diejenige Farbe bezeichnet, welche grössere Widerstandsfähigkeit zeigt, als Typ 1 (dunkelindigoblau); als lichtecht diejenige, welche sich dem Sonnenlicht gegenüber verhält wie Type 1 (dunkelindigoblau), halbecht, wenn ein Verhalten wie Typ 2, wenig echt, wenn wie Typ 3 und unecht, wenn die Widerstandsfähigkeit geringer ist als Typ 3.

Es wurden ferner die Beziehungen zwischen diesen verschiedenen Echtheitsgruppen und der durch die Belichtung von einem Quadratmeter „mittelindigoblau“ (Typ 2) zerstörten Indigomenge festgestellt. Das bis zur halben Stärke abgeblasste Muster ergab einen Verlust entsprechend 0,25 g Indigotin auf einen Quadratmeter Stofffläche. [Die quantitative Bestimmung wurde durch Extraktion des Indigotins mit Eisessig nach der Brylinski'schen Methode (s. unten) ausgeführt.]

Endlich wurde ermittelt, dass 0,1 g zerstörtes Indigotin (auf 1 qm) entspricht = 312 ccm bis 318 ccm CO_2 (auf 0° und 760 mm reducirt), die durch Belichtung im Marchand'schen Apparat auf 1 qcm sich entwickelt (und durch die Wirkung des Lichtes auf Ferrioxalat entstanden ist).

Besässen diese letzten Resultate mehr als relativen Werth, so wäre es möglich, den Werth der Lichtwirkung auszudrücken in Ge-

---

[1]) Bull. de Mulhouse, **1898**, S. 119, 273; **1899**, S. 93.

[2]) Auf 75 P. 26 Fäden per qm (Elsass).

wichtstheilen des auf 1 qm zerstörten Indigos oder in der Anzahl Kubikcentimeter CO_2, die auf 1 qcm durch Belichtung entwickelt werden.

Kolorimetrie. Wie bereits an anderer Stelle angedeutet, sind diejenigen Untersuchungsmethoden, nach welchen die Farbstärke durch Vergleichung der Intensität der Farbstofflösungen bestimmt wird, für den Praktiker in der Regel nicht anwendbar. In besonderen Fällen, z. B. für vorläufige, orientirende Versuche, kann sich trotzdem die Benutzung eines Kolorimeters rechtfertigen, weshalb hier einige brauchbare Instrumente aufgeführt werden sollen.

Das Princip der Apparate, die in verschiedenen Konstruktionen vorliegen, ist durchwegs dasselbe. Eine Lösung von bekanntem Gehalte dient als Normallösung und auf diese wird die Lösung des fraglichen Farbstoffes zurückgeführt. Die Bestimmung der Intensität geschieht entweder durch Versetzen eines gemessenen Volumens der zu untersuchenden Lösung mit Wasser bezw. Weingeist, bis die Farbstärke der Normallösung erreicht ist, oder es wird die Mächtigkeit der Schicht, durch welche man hindurchsieht, so lange verändert, bis gleiche Intensität mit der Normallösung erreicht ist. Die Mengen Farbstoff, welche in zwei verschiedenen Lösungen von gleicher Intensität vorhanden sind, verhalten sich wie die Volumina dieser Lösungen.

Die Farbstofflösungen müssen in starker Verdünnung zur Untersuchung gelangen, damit auch geringere Unterschiede erkannt werden können. Zur Vornahme der Versuche bedient man sich zweier, mit Quetsch- oder Glashahn versehener Büretten von gleichem Durchmesser und gleicher Eintheilung. Von den beiden Lösungen (die eine den Typ, die andere den zu prüfenden Farbstoff enthaltend) giebt man zunächst gleiche Volumina z. B. je 50 ccm in die Büretten und placirt sich nun so, dass man von oben nach unten durch die beiden Flüssigkeitssäulen hindurchsehen kann. Von der dunkler gefärbten lässt man vorsichtig soviel abfliessen, bis beide genau gleich stark aussehen. Man liest jetzt die Höhe der beiden in den Büretten vorhandenen Flüssigkeitssäulen ab; ihre Farbstärke steht im umgekehrten Verhältniss zu den gefundenen Zahlen.

Ganz analog gestaltet sich die Untersuchung mit dem Kolorimeter von Houton-Labillardière und von Salleron.

Von etwas anderer Art sind die Kolorimeter von Collardeau, von Mill's, das Komplementärkolorimeter von A. Müller und Lovibond's Tintometer[1]). Letzteres dient zum Messen und Aufzeichnen von Färbungen und ist namentlich bestimmt zur Einstellung von Farben auf bestimmten Farbton und bestimmte Tiefen.

---

[1]) Journ. Soc. Dyers und Col. 1887, 186.

Zusammenstellung der wichtigeren Handelsfarbstoffe[1]).

I. Nitrokörper.

Pikrinsäure (Trinitrophenol) $C_6H_2(NO_2)_3 . OH$.

Die Pikrinsäure wird durch Behandeln von Phenolsulfosäure mit starker Salpetersäure dargestellt. Sie bildet in reinem Zustande blassgelbe, in kaltem Wasser ziemlich schwierig, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle. Schmelzpunkt 122,5°. Sie sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen, bei raschem Erhitzen verpufft sie. Die Pikrinsäure ist eine starke einbasische Säure, von denen sich namentlich das Kaliumsalz durch Schwerlöslichkeit auszeichnet. Die Pikrinsäure löst sich nach Marchand

b. 5° in 166 Th. Wasser.
b. 15° - 86 - -
b. 26° - 73 - -
b. 73° - 26 - -

Die Säure, sowie die Salze zeichnen sich durch einen intensiv bitteren Geschmack aus. Die Pikrinsäure färbt in saurer Lösung Wolle und Seide in einem grünstichigen Gelb. Sie hat früher in der Färberei ausgedehnte Anwendung, namentlich zum Nüanciren von Grün und Roth, sowie zur Erzeugung von Mischfarben gefunden. Sie kommt in grosser Reinheit in den Handel. Eine gut krystallisirte Waare bietet die beste Garantie für ihre Reinheit. Ausserdem ist die völlige Löslichkeit in heissem Wasser, sowie ein etwaiger Aschengehalt zu berücksichtigen.

Martiusgelb (Naphtylamingelb, Manchestergelb, Jaune d'or, Safrangelb.) Ist das Natrium- oder Kalium-, seltener das Calciumsalz des Binitro-*α*-Naphtols und wird dargestellt durch Kochen von Diazonapthalin oder *α*-Naphtolsulfosäure mit verdünnter Salpetersäure.

Das freie Binitronaphtol bildet in reinem Zustande schwefelgelbe Krystalle, welche bei 138° schmelzen, sich schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol, Aether und Eisessig lösen. Mit Alkalien bildet es goldgelb gefärbte, gut krystallisirbare Salze, welche sich leicht in heissem Wasser lösen. Die Lösungen des Binitronaphtols schmecken

[1]) Eine gleichmässige Behandlung der zahlreichen Repräsentanten war verschiedener Umstände, namentlich auch der Raumverhältnisse wegen unmöglich. Diejenigen wurden ausführlicher besprochen, welche entweder besonders wichtig und interessant geworden, oder dann durch Darstellung und Anwendung eigenartig sind, oder, weil neu, noch nicht in Sammel- oder Tabellenwerken Aufnahme finden konnten.

nicht bitter. In schwach angesäuerter Lösung färbt sich der Körper auf Wolle und Seide mit schön goldgelber Nüance; seine Anwendung ist jedoch seit Entdeckung der viel beständigeren Azofarben eine beschränktere geworden.

Er ist leicht sublimirbar und kann durch Erwärmen von der Faser absublimirt werden.

Naphtolgelb S. Ist das Kalium- oder Natriumsalz der Dinitronaphtolsulfosäure: $C_{10}H_4(NO_2)_2OH.SO_3H$ und wird durch Behandeln von α-Naphtoltrisulfosäure mit verdünnter Salpetersäure bei 25° dargestellt.

Die freie Säure bildet lange gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Sie ist eine starke zweibasische Säure; von ihren Salzen zeichnet sich namentlich das Kaliumsalz durch Schwerlöslichkeit aus. Gleich der Pikrinsäure vermag sie aus Kaliumsalzen selbst Mineralsäuren auszutreiben. Das Handelsprodukt stellt ein blassgelbes krystallinisches Pulver dar. Kaltes Wasser löst es ausserordentlich schwer, heisses verhältnissmässig leicht. Die Salze der Sulfosäure haben vor dem Binitronaphtolgelb den Vorzug, dass sie durch Säuren nicht ausgefällt werden und leichter zu färben sind. Ausserdem sind die damit erzielten Färbungen echter.

Wird auf Wolle mit Weinsteinpräparat, auf Seide aus gebrochener Bastseife gefärbt.

Aurantia stellt das Ammonium- oder Natriumsalz des Hexanitrodiphenylamins, $C_{12}H_5(NO_2)_6N_4$, dar. Zu dessen Darstellung wird Diphenylamin vorsichtig in rauchende Salpetersäure eingetragen oder das unsymmetrische Dinitrodiphenylamin nitrirt.

Das Hexanitrodiphenylamin bildet im reinen Zustande durchsichtige, hellgelbe, bei 238° C. schmelzende Prismen. Es sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen: rasch erhitzt verpufft es heftig. Obwohl es keine Hydroxylgruppen enthält, zeigt es doch den Charakter einer einbasischen Säure.

Seine Salze sind leicht in Wasser löslich. Säuren scheiden daraus den Nitrokörper ab. Das Hexanitrodiphenylamin ist ein starker Farbstoff, welcher auf Wolle und Seide ein schönes Orange erzeugt. Derselbe wird in der Färberei kaum mehr gebraucht, woran theilweise seine Giftigkeit die Schuld trägt. In den Handel kommt gewöhnlich das Ammonium- oder Natriumsalz. In trocknem Zustande zeichnen sich dieselben durch grosse Explosionsfähigkeit aus.

Neuerdings findet der Körper Anwendung zur Herstellung von Sprengstoffen.

II. Azofarbstoffe.

Die Azofarbstoffe bilden eine gut charakterisirte chemische Gruppe, welche auf allen Gebieten der Applikation eine bedeutende Wichtigkeit erlangt hat. Während die älteren Glieder basischer Natur waren, ist es im Laufe der Zeit gelungen, zahlreiche Säurefarbstoffe herzustellen, welche sich vor jenen durch grössere Beständigkeit auszeichnen und eine vielseitigere Anwendung gestatten.

Für die Prüfung der Azofarbstoffe fällt in Betracht ihr Verhalten gegen Reduktionsmittel und gegen koncentrirte Schwefelsäure. Manche derselben werden durch vorsichtige Hydrirung in die meist leicht oxydirbaren Hydrazokörper übergeführt; durch energische Reduktion tritt Spaltung ein, die in vielen Fällen hinreichende Anhaltspunkte zur Erkennung und zur Feststellung der Konstitution bieten kann.

Beim Lösen in koncentrirter Schwefelsäure geben die Azofarbstoffe charakteristische Farbenreaktionen.

1. Amidoazoverbindungen.

Amidoazobenzol, $C_{12}H_9N_2.NH_2$, hat als solches nur kurze Zeit als gelber Farbstoff Verwendung gefunden; dagegen wird es zur Herstellung anderer Farbstoffe, wie Echtgelb, Tetrazofarbstoffen, Indulinen u. s. w. benutzt.

Bildet im freien Zustande goldgelbe Nadeln und Blättchen, welche bei 127° schmelzen, bei höherer Temperatur theilweise unzersetzt destilliren, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol lösen. Mit Säuren vereinigt es sich zu gut krystallisirbaren, jedoch sehr unbeständigen Salzen. Dieselben besitzen meist einen stahlblauen Reflex und lösen sich nur schwierig in säurehaltigem Wasser. Durch reines Wasser werden sie fast vollständig zersetzt. Die saure Lösung besitzt eine schön rothe Farbe. Alkohol löst das Nitrat und Chlorhydrat ziemlich leicht, das Sulfat schwierig. Koncentrirte Schwefelsäure und Salzsäure lösen das Amidoazobenzol mit gelbbrauner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in Roth übergeht. Reducirende Substanzen, z. B. Salzsäure und Zinkstaub oder Zinn, spalten das Amidoazobenzol in Anilin und Paraphenylendiamin. Salpetrige Säure verwandelt es in Diazo-Azobenzol.

Chrysoidin, Diamidoazobenzol $[C_{12}H_8N_2(NH_2)_2]$ bildet sich beim Vermischen einer verdünnten Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem Diazobenzol mit einer gleichfalls verdünnten Lösung von Metaphenylendiamin.

Stellt als Base schön gelbe, bei 117,5° schmelzende Nadeln dar,

welche sich kaum in kaltem, schwierig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Es bildet mit 1 Mol. Säure beständige Salze, deren Lösungen schön gelb gefärbt sind. Das Chlorhydrat krystallisirt entweder in anthracitschwarzen Octaëdern oder in feinen, gallertartig verfilzten Nadeln.

Die Lösung der einsäurigen Salze wird durch einen Ueberschuss von Mineralsäuren schön roth gefärbt, ähnlich wie dieses beim Amidoazobenzol der Fall ist. Die entstehenden zweisäurigen Salze sind sehr unbeständig und in festem Zustande nicht zu erhalten.

Das Chrysoïdin ist ein sehr starker, schön gelber Farbstoff, welcher jedoch leider nicht besonders licht- und luftbeständig ist. Es färbt sich auf Wolle und Seide direkt im neutralen Bade. Baumwolle vermag ebenfalls eine gewisse Quantität ohne Beize zu fixiren, für ein gutes Ausfärben ist dieselbe jedoch zuvor mit Tannin zu beizen.

Vesuvin (Phenylenbraun, Manchesterbraun, Bismarckbraun) wird durch Einwirkung von Natriumnitrit auf eine Lösung von salzsaurem Phenylendiamin dargestellt. Der Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt und durch nochmaliges Auflösen und Fällen gereinigt.

Besteht aus einem Gemenge von Triamidoazobenzol und anderen Farbstoffen. Das reine Triamidoazobenzol bildet gelbbraune, bei 137° schmelzende Krystalle, welche wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Es bildet zweisäurige Salze, welche in Wasser (vielleicht unter Abspaltung eines Theils der Säure) leicht löslich sind. Die Lösung derselben ist gelbbraun und wird durch einen Säureüberschuss rothbraun gefärbt. Es ist ein starker, schön gelbbrauner Farbstoff, welcher für Wolle, Seide und Baumwolle, vorzugsweise jedoch für Leder Verwendung findet. Sein Färbeverhalten ist dem des Chrysoïdins analog.

Säuregelb (Echtgelb) besteht in der Regel aus einem Gemisch der Natriumsalze von Amidoazobenzolmono- und Disulfosäure und wird durch Behandlung des Amidoazobenzols oder eines Salzes desselben mit rauchender Schwefelsäure dargestellt. Je nach der Stärke der Säure, der Dauer der Einwirkung oder der Temperatur, erhält man vorwiegend die Mono- oder Disulfosäure, welche beim Verdünnen mit Wasser beide gefällt werden.

Die Sulfosäuren zeigen im Allgemeinen dieselben Reaktionen, wie das Amidoazobenzol: verdünnte Säuren färben sie roth, koncentrirte Säuren gelbbraun. Das Echtgelb färbt sich auf Wolle und Seide im schwach schwefelsauren Bade. Für Baumwolle findet es keine Verwendung. Die höheren Homologen des Amidoazobenzols, z. B. das Amidoazotoluol, liefern ein mehr ins Röthliche spielendes Gelb. In der Färberei dient das Echtgelb meistens als Nüancirungsmittel. Ausserdem

bilden die Amidoazobenzolsulfosäuren das Ausgangsmaterial für die Darstellung des „Biebricher Scharlach“ und anderer Tetrazofarbstoffe.

Diphenylaminorange (Orange IV, Tropäolin 00). Zu dessen Darstellung lässt man eine dünne, freie Säure enthaltende Diphenylaminchlorhydratpaste in Diazobenzolsulfosäurelölung einfliessen. Die sich ausscheidende Farbstoffsäure wird nach dem Auswaschen ins Na- oder K-Salz übergeführt.

Die Sulfosäure bildet violette, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Das Natronsalz bildet in kaltem Wasser schwierig, in heissem Wasser leicht lösliche Blättchen. Seine Lösungen werden durch Säuren rothviolett gefärbt, und selbst bei ziemlicher Verdünnung scheiden sich schillernde Nadeln der Sulfosäure ab. Das Kalksalz ist ganz unlöslich. Im Handel kommt das Kalium- oder Natriumsalz vor.

Das Diphenylaminorange ist ein sehr schöner und starker Farbstoff, dessen Nüance ein gelbliches Orange ist. Es wird wie die meisten Säurefarbstoffe unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gefärbt.

Verschiedene Isomeren und Homologen des Diphenylaminorange kommen jetzt in den Handel. Das eine, unter der Bezeichnung Metanilgelb bekannte, ist ein Derivat der Diazobenzolmetasulfosäure. Es ist dem Obigen in seinen Reaktionen sehr ähnlich, unterscheidet sich davon jedoch durch die gelblichere Nüance und durch grössere Löslichkeit seiner Salze. Ein zweites unter dem Namen Jaune N. bekanntes Produkt wird aus Paratoluidinsulfosäure und Diphenylamin dargestellt. Es unterscheidet sich von den vorstehenden dadurch, dass es durch concentrirte Schwefelsäure grün gefärbt wird, welche Farbe beim Verdünnen mit Wasser in Violett übergeht. Orange IV und Metanilgelb werden durch Schwefelsäure violett gefärbt.

Azogelb, Azoflavin S, Indischgelb, Citronin, Kurkumeïn, Jaune indien, Azosäuregelb u. s. w. sind Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Nitrosamin des Diphenylaminorange entstehen und ohne Zweifel Gemische verschiedener Nitroverbindungen darstellen.

Sie färben Seide und Wolle aus saurem Bade gelb und werden durch Säuren nicht so leicht verändert, wie das Diphenylaminorange. Durch koncentrirte Schwefelsäure werden sie roth gefärbt.

Orange III (Tropäolin D, Helianthin, Methylorange, das Natriumsalz der Dimethylamidoazobenzolsulfosäure) kommt höchst selten als Farbstoff in den Handel. (Ueber eine ausgedehnte Anwendung als Indikator vgl. Bd. I, S. 56 ff., 69 ff.) Die grosse Veränderlichkeit durch Säuren steht seiner Anwendung entgegen. Es färbt sich auf Wolle und Seide am besten mittelst Alaun oder Zinnchlorid und giebt ein hübsches Orange.

Die Sulfosäure bildet rothviolette, stahlblau schimmernde Nadeln, welche sich schwierig mit rother Farbe in Wasser lösen. Schwefelsäure

löst sie mit gelbbrauner Färbung, welche beim Verdünnen in Roth übergeht. Das Natronsalz bildet schön goldgelbe, in heissem Wasser mit orangegelber Farbe leicht lösliche Blättchen. Die Lösung wird schon durch geringe Mengen einer Mineralsäure roth gefärbt. Behandelt man den Farbstoff in saurer Lösung mit Zinkstaub, so spaltet er sich in Sulfanilsäure und Dimethylparaphenylendiamin. Man kann die letztere Base sehr leicht durch die Methylenblaureaktion erkennen. Man leitet zu diesem Zweck Schwefelwasserstoff in die Lösung und fügt Eisenchlorid hinzu. Der durch Kochsalz abgeschiedene Farbstoff ist leicht als Methylenblau zu charakterisiren.

Orseille-Ersatz V wird durch Kombination von p-Nitrodiazobenzol mit Naphtionsäure dargestellt. Das Handelsprodukt stellt eine braune Paste dar, die aus dem Natriumsalz besteht. Ist in Wasser mit rothbrauner Farbe löslich und färbt Wolle in saurem Bade mit orseillerother Farbe an. Sein Hauptvorzug ist ein ganz vorzügliches Egalisirungsvermögen. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen braunrothen Niederschlag; von konc. Schwefelsäure wird der Farbstoff mit fuchsinrother Färbung gelöst.

Apolloroth entsteht aus p-Nitrodiazobenzol und α-Naphtylamindisulfosäure D und ist ein braunes, in Wasser mit braunrother Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt eine fuchsinrothe Färbung, Natronlauge einen braunen, in Wasser löslichen Niederschlag; konc. Schwefelsäure giebt eine fuchsinrothe Lösung. Wolle wird aus saurem Bade ebenfalls orseilleroth angefärbt.

Wollviolett S bildet sich aus Diazodinitrobenzol und Diäthylmetanilsäure. Das Handelsprodukt ist ein schwarzes Pulver, das sich in Wasser und Alkohol mit rothvioletter Farbe löst. Durch Salzsäure wird die Lösung orange. Natronlauge giebt einen blauvioletten Niederschlag; mit konc. Schwefelsäure entsteht eine scharlachrothe Lösung. Wolle färbt sich in saurem Bade rothviolett an.

2. Oxyazoverbindungen.

Tropäolin Y (Oxyazobenzolsulfosäure) findet wegen seiner geringen Ausgiebigkeit kaum noch Anwendung in der Färberei.

Tropäolin O (Resorcingelb, Chrysoïn); dioxyazobenzolsulfosaures Natron, entsteht beim Eintragen einer Lösung von p-Diazobenzolsulfosäure in eine schwach alkalische Resorcinlösung.

Die freie Säure bildet fast schwarzbraune, grünlich schillernde Blättchen, welche in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich leicht löslich sind. Koncentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe. Das Natronsalz bildet schön orangegelbe Blättchen oder grössere Prismen. Aus seiner wässerigen Lösung wird die Säure durch Zusatz von ver-

dünnter Salzsäure nicht gefällt. Erst eine grössere Menge koncentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure veranlasst die Ausscheidung derselben. Das Resorcingelb ist ein schöner, sehr starker Farbstoff, dessen Nüance etwas gelblicher ist, als die des Diphenylaminorange. Seine Färbung geschieht wie die der vorstehenden.

Phenoflavin wird dargestellt aus m-Diazobenzolsulfosäure und Amidophenolsulfosäure (III) und kommt in Form des Natriumsalzes als braungelbes, in Wasser mit gelber Farbe lösliches Pulver in den Handel. Mit Salzsäure oder Natronlauge wird die Lösung orangefarbig; konc. Schwefelsäure erzeugt eine gelbe Lösung. Wolle wird in saurem Bade gelb gefärbt.

Neuphosphin G entsteht aus p-Diazobenzyldimethylamin und Resorcin; $(CH_3)_2N.CH_2.C_6H_4N_2.C_6H_3(OH)_2$. Das Handelsprodukt stellt ein gelblichbraunes Pulver dar, das sich in Wasser mit orangebrauner Farbe auflöst; durch Salzsäure wird die wässerige Lösung getrübt, Natronlauge macht sie brauner. Konc. Schwefelsäure giebt eine bräunlichorange Lösung. Gleicht in seinen Färbeeigenschaften dem gewöhnlichen Phosphin, giebt etwas grünstichigere Töne. Wird zum Färben von Leder und Baumwolle (mit Tanninbeize) gebraucht.

Tanninorange R wird aus p-Diazobenzyldimethylamin und β-Naphtol erhalten. $C_{10}H_6OH-N=N-C_6H_4CH_2.N(CH_3)_2.HCl$. Das Handelsprodukt stellt eine rothbraune Paste dar. Löst sich in destillirtem Wasser mit orangebrauner Farbe auf; durch Ammoniak- und Natronlauge wird in der wässerigen Lösung ein Niederschlag erzeugt, der sich in Säuren wieder löst. Ueberschüssige Salzsäure erzeugt ebenfalls einen braunen Niederschlag. Wird mit konc. Schwefelsäure rothviolett.

Orange I (Tropäolin 000 Nr. I; Naphtolorange).

$$SO_3Na.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6{}^{\alpha}OH$$

Darstellung. Diazobenzolsulfosäure wird in eine alkalische Lösung von Alphanaphtol eingetragen und der gebildete Farbstoff durch Kochsalz gefällt.

Die freie Säure bildet fast schwarze, grünlich schillernde Blättchen, welche schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind. Von koncentrirter Schwefelsäure wird der Körper mit violetter Farbe gelöst, beim Verdünnen mit Wasser geht diese durch Roth in Orange über. In den Handel kommt ausschliesslich das Natronsalz, dasselbe bildet orangegelbe, in Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen. Mineralsäuren fällen daraus die Säure als schwarze Krystallschüppchen. Ein Alkaliüberschuss färbt die Lösung schön karmoisinroth. Die Lösung des neutralen Salzes lässt auf Zusatz von Chlorcalcium das unlösliche Kalksalz als amorphen Niederschlag fallen.

Das Orange I findet gegenwärtig nur noch beschränkte Anwendung. Die Ursache dafür ist wohl in der leichten Veränderlichkeit durch Alkalien zu suchen. Ausserdem stehen die α-Naphtolfarben den mit β-Naphtol erzielten an Schönheit nach. Es färbt Wolle und Seide nach Art der sauren Azofarben. Seine Nüance ist ein rothstichiges Orange.

Orange II (Tropäolin 000 Nr. II, β-Naphtolorange; Chrysaureïn, Mandarin G extra; Goldorange) $SO_3 . Na . C_6H_4 . N_2 . C_{10}H_6OH$ (β). Wird in derselben Weise aus β-Naphtol dargestellt, wie das Orange I aus α-Naphtol.

Die Sulfosäure bildet ein mennigrothes, in heissem Wasser leicht lösliches Pulver. Koncentrirte Schwefelsäure löst sie mit fuchsinrother Farbe, welche beim Verdünnen in Orange übergeht. Das Natronsalz, welches dem Handelsprodukt zu Grunde liegt, krystallisirt aus heissem Wasser in langgestreckten, orangegelben Blättchen, welche Krystallwasser enthalten. Das wasserfreie Salz bildet ein scharlachrothes Pulver. Alkalien verändern die orangegelbe Lösung desselben nicht. (Unterschied von den α-Naphtolfarbstoffen.) Das durch Zusatz von Chlorcalcium zu der Lösung entstehende Kalksalz ist in heissem Wasser ziemlich löslich, wenngleich viel schwieriger als das Natriumsalz. Das Baryumsalz ist fast ganz unlöslich.

Das β-Naphtolorange ist ein sehr wichtiger Azofarbstoff, der sich durch Schönheit und Beständigkeit auszeichnet. Seine Nüance ist etwas gelber als die des betreffenden Alphanaptolfarbstoffes. Er findet sowohl für sich, als zum Nüanciren scharlachrother Farbstoffe, eine ausgedehnte Verwendung in der Färberei. Er wird nach Art der sauren Azofarbstoffe gefärbt.

Azarin S, entsteht durch Einwirkung von Ammoniumbisulfit auf den durch Kuppeln von Diazodichlorphenol und β-Naphtol sich bildenden Farbstoff. Das Handelsprodukt stellt eine gelbe, in Wasser schwer lösliche Paste dar. Mit Salzsäure entsteht ein orangegelber Niederschlag; Natronlauge erzeugt in der Kälte einen violetten Niederschlag, beim Kochen eine rothe Lösung. Mit konc. Schwefelsäure bildet sich eine rothe Lösung, aus der durch Wasser rothbraune Flocken gefällt werden.

Giebt mit Thonerdebeizen auf Baumwolle rothe Lacke.

Crocelnorange $C_6H_5 . N = {}^{1}NC_{10}H_5 . {}^{2}OH . {}^{6}SO_3Na$. (Brillantorange, Pyrotinorange, Ponceau 4 GB) entsteht aus Diazobenzol und der 2,6 Naphtolmonosulfosäure (Schaeffer). Das Handelsprodukt (Natriumsalz) stellt ein rothes Pulver dar, welches in Wasser mit orangegelber Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt einen braunen Niederschlag; konc. Schwefelsäure eine orangegelbe Lösung. Färbt Wolle in saurem Bade orangegelb.

Echtroth, $SO_3Na \cdot C_{10}H_6N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH\,(\beta)$ (Roccellin, Rauracienne, Cerasine).

Darstellung. Naphtionsäure (α-Naphtylaminsulfosäure) wird in die entsprechende Diazoverbindung verwandelt und diese in eine alkalische β-Naphtollösung eingetragen.

Freie Säure und Natriumsalz bilden in kaltem Wasser schwierig, in heissem Wasser leichter lösliche braune Nadeln. Die Lösung derselben ist unansehnlich braunroth. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauvioletter Farbe, welche beim Verdünnen unter Abscheidung der Sulfosäure braun wird. Das Kalksalz ist ganz unlöslich.

Das Echtroth ist ein sehr starker Farbstoff, dessen Nüance zwischen Scharlach und Bordeau in der Mitte steht. Es ist wie die vorigen ein Säurefarbstoff.

Brillantechtroth[1]) (B. A. S. F.) aus diazotirter 1,5 = Naphtylaminsulfosäure und β-Naphtol; liefert brillant gelbstichige Nüancen.

Azorubin S, $SO_3\overset{4}{Na} \cdot C_{10}H_6\overset{1}{N} — \overset{2}{N} — C_{10}H_5 \cdot \overset{1}{OH} \cdot \overset{4}{SO_3}Na$ (Azosäurerubin, Karmoisin, Echtroth C etc.) entsteht durch Einwirkung von Diazonaphtalinsulfosäure auf α-Naphtol-α-sulfosäure. Das Handelsprodukt ist ein braunes Pulver, das sich in Wasser mit fuchsinrother Farbe löst. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine violette Lösung, die sich auf Zusatz von Wasser fuchsinroth färbt. Salzsäure scheidet aus der wässerigen Lösung braune Flocken ab; Natronlauge zieht die Farbe ins Gelbliche. Wolle wird in saurem Bade roth gefärbt.

Crocein 3 B X, $NaSO_3 \cdot C_{10}H_6 — N = N — C_{10}H_5(\overset{\beta}{OH}) \cdot SO_3Na$, wird durch Einwirkung von α-Diazonaphtalinsulfosäure auf β-Naphtol-α-sulfosäure (Croceïnsäure) dargestellt. Stellt ein rothes Pulver dar, welches sich in Wasser mit gelbrother Farbe auflöst. Färbt Wolle in saurem Bade scharlachroth. Wird mit konc. Schwefelsäure rothviolett.

Brillantscharlach entsteht aus β-Diazonaphtalinsulfosäure (Brönner) und α-Naphtol-α-Sulfosäure. Ist ein braunrothes, in Wasser mit gelbrother Farbe lösliches Pulver, welches mit konc. Schwefelsäure eine fuchsinrothe Lösung giebt und Wolle in saurem Bade scharlachroth färbt.

Eosamin B[2]) bildet sich aus Diazokresoläthyläther und ε-Naphtolsulfosäure und stellt ein braunrothes Pulver dar, das sich in Wasser leicht mit rother Farbe auflöst. Salzsäure verändert die Farbe der wässerigen Lösung nicht, durch Alkalien wird sie etwas dunkler.

In konc. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauvioletter

---

[1]) Chem.-Ztg. **1900**, Ref. 115.

[2]) Chem. Ind. **1896**, S. 8.

Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser sofort wieder in rosenroth umschlägt. Färbt Wolle und Seide in saurem Bade.

Guinea-Karmin B[1]) (Berliner Aktiengesellschaft). Dunkelrothes Pulver, das sich kaltem in Wasser schwer, leicht in heissem Wasser mit violetter Farbe auflöst. Aus der heissen Lösung scheiden sich beim Erkalten röthlich blaue Flocken aus. Salzsäure macht die wässerige Lösung blauer, Natronlauge dagegen orange. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung.

Färbt Wolle aus saurem Bade in lebhaften, blaustichigrothen Tönen, die ziemliche Alkali-, Säure- und Schwefelechtheit besitzen. Egalisirt sehr gut. Zum Färben wird der Farbstoff zweckmässig in angesäuertem Wasser (1 ‰ Schwefelsäure) gelöst. Die Ausfärbungen sollen in Holzgefässen vorgenommen werden, weil Kupfer und Zinn die Nüance trüben.

Mit den Disulfosäuren des β-Naphtols werden zahlreiche werthvolle Farbstoffe dargestellt, von denen die folgenden erwähnt werden sollen, wobei zu bemerken ist, dass die gleichen Farbstoffe von verschiedenen Fabriken oft unter verschiedenen Namen in den Handel gebracht werden.

Ponceau 2 G aus Diazobenzol und R-Salz (Natriumsalz der 2.3.6 Naphtoldisulfosäure); färbt Seide und Wolle in saurem Bade röthlich orange.

Ponceau R aus Diazoxylol und R-Salz.

Ponceau 2 R aus Diazopseudocumol und R-Salz.

Ponceau 3 R aus Diazoäthylmetaxylol und R-Salz.

Die Nüance dieser drei Farbstoffe ist ein schönes Scharlachroth; R ist das gelblichste, 3 R das bläulichste Produkt.

Palatinscharlach aus Diazoxylol und einem Gemisch von R- und G-Salz.

Coccinin, aus o-Diazoanisol und R-Salz, ist ein sehr schöner scharlachrother Farbstoff, der etwas blaustichige Nüancen giebt. In den Reaktionen ist er wenig von den Xylidinfarbstoffen verschieden.

Phenetolroth aus Diazophenetol und R-Säure.

Bordeau B aus Diazonaphtalin und R-Salz. Ist in Wasser etwas schwer löslich. Konc. Schwefelsäure löst es mit blauer, beim Verdünnen violett werdender Farbe. Das Kalksalz ist unlöslich. Färbt bläulichroth mit einem Stich ins Braune.

Amaranth ist das Einwirkungsprodukt von Diazonaphtalinsulfosäure auf R-Salz.

Die G-Säure oder 2.6.8 Naphtoldisulfosäure liefert Farbstoffe, deren Nüancen viel gelbstichiger sind, als die der R-Säure.

---

[1]) Rev.-Génér. Mat. Col. **1900**, 64.

Orange G, $C_6H_5N=N.C_{10}H_4OH(SO_3Na)_2$ bildet sich aus Diazobenzol und 2.6.8 Naphtoldisulfosäure. Färbt Wolle aus saurem Bad gelborange und giebt mit konc. Schwefelsäure eine orangegelbe Lösung.

Ponceau 2 G aus Diazopseudocumol und G-Salz.

Krystallponceau aus α-Diazonaphtalin und G-Salz. Das Handelsprodukt besteht aus braunrothen, glänzenden Krystallen.

Neu-Coccein aus α-Diazonaphtalinsulfosäure und G-Salz.

Wollscharlach R wird aus Diazoxylol und 1-Naphtol-4,8-Disulfosäure (Schöllkopf) dargestellt und bildet ein braunrothes Pulver, das sich in Wasser mit gelbrother Farbe auflöst. Salzsäure färbt die wässerige Lösung mehr ins Blaurothe, Natronlauge macht gelbroth. Konc. Schwefelsäure giebt eine kirschrothe Lösung. Färbt Wolle in saurem Bade roth.

Azobordeau, aus α-Diazonaphtalin und Schöllkopf's α-Naphtoldisulfosäure. Das Handelsprodukt (Na-Salz) ist ein braunes Pulver, das sich in Wasser mit fuchsinrother Farbe auflöst. Salzsäure und Natronlauge bewirken keine Veränderung; mit konc. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung. Wolle wird in saurem Bade roth gefärbt.

Azocochenille wird aus o-Anisidin und 1-Naphtol-4.8-Disulfosäure (Schöllkopf) hergestellt und besteht aus einem rothen, in Wasser leicht löslichen Pulver, das von konc. Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe gelöst wird. Salzsäure und Natronlauge verändern das Aussehen der wässerigen Lösung nicht. Wolle wird in saurem Bade roth gefärbt.

Ponceau 6 R aus α-Diazonaphtalinsulfosäure und 2-Naphtol-3.6.8-Trisulfosäure. Ist ein braunes, in Wasser mit fuchsinrother Farbe sich lösendes Pulver (Na-Salz), das mit konc. Schwefelsäure eine violette Lösung giebt. Salzsäure verändert die wässerige Lösung nicht, Natronlauge macht sie braunroth. Färbt Wolle in saurem Bade roth.

Brillantsulfonroth B (Sandoz), ein rothes Pulver, das in Wasser mit bläulichrother Farbe löslich ist. Die Lösung erleidet weder durch Salzsäure noch durch Natronlauge eine Veränderung. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine rothe Lösung, die beim Verdünnen blauroth wird. Färbt Wolle in kochendem Bade lebhaft roth.

Echtsulfonviolett 4 R (Sandoz), ist ein violettschwarzes Pulver, welches sich in Wasser leicht mit rothvioletter Farbe auflöst. Salzsäure und Natronlauge bewirken keine Veränderung. In konc. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violetter Farbe, die beim Verdünnen rothviolett wird.

Echtsulfonviolett 5 B S (Sandoz). Grünschwarzes, in Wasser

mit violetter Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen ziegelrothen Niederschlag; Natronlauge macht braunroth. Konc. Schwefelsäure giebt eine rothe Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser ein ziegelrother Niederschlag ausfällt.

3. Azofarbstoffe aus Karbonsäuren.

Die hierher gehörenden Farbstoffe zeigen alle eine bemerkenswerthe Verwandtschaft zu metallischen Beizen, namentlich zu Chromverbindungen.

Alizaringelb G G. Der durch Kombination von Metanitrodiazobenzol (aus Metanitranilin) mit Salicylsäure dargestellte Farbstoff besitzt die Eigenschaft, sich ähnlich den Alizarinfarben auf metallischen Beizen zu fixiren.

Der Farbstoff kommt als Paste in den Handel und erzeugt namentlich auf Chrombeize eine grünstichiges Gelb, welches durch seine Licht- und Seifenechtheit ausgezeichnet ist.

Er findet in der Kattundruckerei als Ersatz für Kreuzbeeren und in der Wollfärberei als Ersatz für Gelbholz Verwendung.

Alizaringelb R aus p-Nitranilin und Salicylsäure. Das Handelsprodukt bildet einen 20 %-igen, aus der Farbstoffsäure bestehenden Teig, der in Wasser unlöslich ist. Das Natriumsalz liegt vor im ***Terracotte R*** (Geigy), welches durch Nitriren von Benzol-azo-salicylsäure erhalten wird; es stellt ein braungelbes, in Wasser lösliches Pulver dar, das durch Natronlauge roth gefärbt wird; Salzsäure erzeugt eine bräunlich gelbe Fällung, koncentrirte Schwefelsäure giebt eine orangegelbe Lösung. Chromgebeizte Wolle wird gelbbraun gefärbt.

Prager Alizaringelb G ist m-Nitrobenzolazo-β-Resorcylsäure und stellt ein gelbes, in Wasser mit gelber Farbe lösliches Pulver dar. Durch Salzsäure wird in der wässerigen Lösung ein gelber Niederschlag erzeugt, durch Natronlauge wird die Farbe der Lösung nach orange verändert; koncentrirte Schwefelsäure giebt eine gelbe Lösung. Chromgebeizte Wolle färbt sich gelblichbraun. Die isomere p-Nitroverbindung liegt im ***Prager Alizaringelb R*** vor.

Persischgelb wird durch Nitriren von p-Toluol-azo-salicylsäure gewonnen und kommt als 20 %-ige braune Paste, die in kochendem Wasser mit gelber Farbe löslich ist, in den Handel. Durch Natronlauge wird die Lösung orangebraun, mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht eine orangegelbe Lösung. Färbt chromgebeizte Wolle gelb.

Flavazol, p-Toluolazosalicylsäure, ist ein orangegelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Die orangefarbige Lösung wird durch Natronlauge etwas dunkler gefärbt, Salzsäure erzeugt darin einen Niederschlag.

Koncentrirte Schwefelsäure löst mit oranger Farbe. Färbt Wolle aus saurem Bade gelb, fixirt sich aber auch auf Chrom- oder Thonerde-, Zinn-, gebeizter Faser.

Chromgelb G G (Berliner A. G. f. A.) ist wahrscheinlich aus diazotirtem p-Anisidin und Salicylsäure hergestellt.

Beizengelb[1]) (Anthracengelb BN, Walkgelb), aus β-Diazonaphtalinsulfosäure (namentlich von der Stellung 2 : 8 und 2 : 5) und Salicylsäure. Gelbes, in Wasser mit orangerother Farbe lösliches Pulver; Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen schmutziggrauen, gallertartigen, Natronlauge einen orangerothen Niederschlag. Mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht eine orangerothe Lösung.

Crumpsall Yellow bildet sich aus β-Naphtylamin-γ-disulfosäure und Salicylsäure.

Diamantgelb G (Bayer) wird durch Kuppeln von m-Diazobenzoësäure mit Salicylsäure gewonnen und stellt eine graugelbe, in Wasser schwer, in Soda- oder Natriumacetatlösung leicht lösliche graugelbe Paste dar. Salzsäure erzeugt in den Lösungen gelbe Niederschläge; mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht eine röthlichgelbe Lösung. Färbt auf chromgebeizte Wolle ein sehr licht- und walkechtes Gelb. Die isomere, aus o-Amidobenzoësäure hergestellte Verbindung liegt im ***Diamantgelb R*** (Bayer) vor, einem braunen Teig, der Wolle etwas rothstichiger färbt wie der vorhergehende Farbstoff, in seinen Reaktionen dem letzteren aber sehr ähnlich ist.

Anthracengelb C (Cassella) aus diazotirtem Thioanilin und Salicylsäure, stellt ein braungelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver dar. In der grünstichig gelben Lösung erzeugt Salzsäure eine missfarbige Fällung; mit Natronlauge entsteht eine orangegelbe, mit Schwefelsäure eine dunkelbraune Lösung. Beim Verdünnen der Schwefelsäurelösung mit Wasser tritt ein schmutzigbrauner Niederschlag auf.

Anthracengelb G G[2]) (Cassella) giebt etwas grünstichigere und reinere Färbungen als die Marke C. Das Handelsprodukt ist ein hellgelbes, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver. Die grünstichiggelb gefärbte Lösung giebt auf Zusatz von Salzsäure einen orangebraunen Niederschlag; ein grosser Ueberschuss an Natronlauge erzeugt ebenfalls eine Fällung. Koncentrirte Schwefelsäure giebt eine gelbe Lösung, aus der beim Verdünnen der Farbstoff ausfällt. Ist in Alkohol wenig mit gelber Farbe löslich.

Anthracengelb R[2]) (Cassella) ist ein braungelbes Pulver, welches in kaltem Wasser schwer, in heissem besser mit braungelber Farbe

---

[1]) Nietzki, Farbstoffe **1897**, 64.

[2]) Rev. Mat. Col. **1898**, 420.

löslich ist. Beim Erkalten der heissen Lösung scheidet sich der Farbstoff aus. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen braunen, Natronlauge einen orangegelben Niederschlag. Die Lösung in koncentrirter Schwefelsäure ist braunviolett; beim Verdünnen mit Wasser wird der Farbstoff präcipitirt.

Ist in Alkohol wenig löslich.

Grenat en pâte (Sandoz) ist eine ziegelrothe, fein krystallinische 10%-ige Paste, die in Wasser ziemlich schwer mit ziegelrother Farbe löslich ist. Durch Salzsäure entsteht in der wässerigen Lösung ein eosinrother Niederschlag; Natronlauge färbt mehr blauroth. Mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht eine blaurothe Lösung, die beim Verdünnen einen eosinrothen Niederschlag fallen lässt.

Unter Säurezusatz erhält man auf Seide und Wolle direkt granatrothe Nüancen; von besonderem Werth sind aber die mehr blaurothen, äusserst walk- und lichtechten Färbungen auf Chromsud beziehungsweise die Chromlacke, die man durch Nachsieden der direkten Seide- und Wollfärbung mit Fluorchrom erhält. Der Farbstoff eignet sich infolgedessen vorzüglich zu Mischzwecken mit anderen Chromlacke liefernden Produkten wie Alizarinfarbstoffen, Blauholz etc.

Alizaringelb FS bildet sich durch Kuppeln von diazotirtem Fuchsin mit Amidosalicylsäure. Das Handelsprodukt stellt eine 20%-ige Paste dar, welche Seide und Wolle direkt lebhaft gelb, mit Chrom gebeizte Baumwolle messinggelb anfärbt. Durch Zinnsalz wird der Farbstoff in Fuchsin und Salicylsäure gespalten.

4. Dioxynaphtalinfarbstoffe.

Azofuchsin B (Bayer), aus Diazotoluol und Dioxynaphtalinsulfosäure S, ist ein schwarzbraunes Pulver, das sich in Wasser mit blaurother Farbe auflöst. Salzsäure macht die Lösung roth und erzeugt einen rothbraunen Niederschlag; durch Natronlauge wird die Lösung blauer. Koncentrirte Schwefelsäure giebt eine violette, beim Verdünnen bläulichroth werdende Lösung.

Azofuchsin G (Bayer) entsteht durch Kombination von p-Diazobenzolsulfosäure und Dioxynaphtalinsulfosäure S. Ist ein rotbraunes, in Wasser mit blaurother Farbe sich lösendes Pulver; Salzsäure macht gelber, Natronlauge blauer. Koncentrirte Schwefelsäure erzeugt eine violette Lösung, die beim Verdünnen blauroth wird.

Azosäureviolett 4R (Bayer) stellt ein dunkelbraunes Pulver dar und gehört wahrscheinlich, wie die drei folgenden, auch in diese Gruppe. Die wässerige Lösung ist roth und wird durch Salzsäure blauer. Natronlauge erzeugt eine lösliche orangerothe Fällung. Koncentrirte Schwefelsäure giebt eine violettrothe Lösung.

Roth G für Seide (B. A. S. F.)[1]). Das Handelsprodukt ist ein rothes Pulver, das sich in Wasser mit orangerother Farbe auflöst. Beim Erkalten gelatinirt die Lösung. Die alkoholische Lösung ist orangefarbig. Mit Salzsäure entsteht in der wässerigen Lösung ein gelatinöser, brauner Niederschlag. Ueberschüssige Natronlauge fällt die Lösung unvollständig. In koncentrirter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit fuchsinrother Farbe löslich; bei Verdünnen entsteht ein schmutzigbrauner Niederschlag. Die wässerige Lösung wird durch Zinnsalz und Salzsäure bei Siedhitze entfärbt.

Seide wird aus gebrochenem Bastseifenbad lebhaft roth gefärbt.

Roth R für Seide (B. A. S. F.)[1]) färbt Seide blaustichiger und reiner als Roccellin. Stellt ein rothbraunes Pulver dar, das in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser mit kirschrother Farbe löslich ist. Aus der heissen Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus. Die alkoholische Lösung besitzt rothe Farbe. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen braunen Niederschlag. Natronlauge macht die Lösung dunkler und rothviolett. Mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht eine violettrothe Lösung; beim Verdünnen mit Wasser bildet sich ein brauner Niederschlag.

Durch Erhitzen mit Zinnsalz und Salzsäure tritt Entfärbung ein.

Azosäurekarmin B (Höchst)[2]), ein braunes Pulver, das in Wasser leicht mit blaustichigrother Farbe löslich ist. Weder Salzsäure noch Natronlauge verändern die wässerige Lösung. Koncentrirte Schwefelsäure liefert eine gelblichbraune Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser blaustichigroth wird. Färbt Wolle aus saurem Bad ähnlich dem Azofuchsin und egalisirt gut.

Roxamin (Durand & Huguenin) aus Diazonaphtalinsulfosäure und 2,7-Dioxynaphtalin. Ist ein ziegelrothes Pulver, das sich in Wasser mit scharlachrother Farbe auflöst. Salzsäure bewirkt keine Veränderung, während Natronlauge dunkler macht. Koncentrirte Schwefelsäure giebt eine tiefviolette Lösung. Soll als Orseille-Ersatz dienen.

Chromazonroth (Geigy) ist das Natriumsalz von Benzaldehydazo-dioxynaphtalindisulfosäure und färbt Wolle aus saurem Bade in brillanten, weinrothen Nüancen.

Chromazonblau (Geigy) ist das Natriumsalz des Aethylphenylhydrazons der Benzaldehydazodioxynaphtalindisulfosäure. Giebt auf chromgebeizter Wolle sehr walk- und säureechte blaue Färbungen.

Chromotropfarben (Höchst) werden durch Kombination verschiedener Diazoverbindungen mit Chromotropsäure (1,8-Dioxynaphtalin-

---

[1]) Rev. Mat. Col. **1898**, 386.

[2]) Rev. Mat. Col. **1899**, 90.

3,6-disulfosäure) dargestellt, und können mit oder ohne Beizen gefärbt werden. Behandelt man die in saurem Bade hergestellten mehr oder weniger blaustichig-rothen Wollfärbungen mit Kaliumbichromat, so gehen sie in dunkelblau bis schwarz über, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

	Direkte Färbung	Mit $K_2Cr_2O_7$ behandelt
Chromotrop 2 R	Cochenillescharlach	Marineblau
- 2 B	Blaustichig Scharlach	Schwarzblau
- 6 B	Fuchsinroth	Grau
- 8 B	Fuchsinroth blaustichig	Grauschwarz
- 10 B	Violett	-
- F B	Karmoisin	Purpurblau

Viktoriaviolett 4 B S entsteht durch Abspalten des Acetylrestes im Chromotrop 6 B oder durch alkalische Reduktion von Chromotrop 2 B. Ist ein graugrünes Pulver, das sich in Wasser mit dunkelvioletter Farbe löst; durch Zusatz von Salzsäure wird die Färbung gelbroth, ebenso durch Natronlauge. Koncentrirte Schwefelsäure giebt eine blaurothe Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser gelbrothe Flocken ausgeschieden werden.

Aehnliche Verbindungen liegen vor im ***Viktoriaviolett 8 B S*** und ***Azosäureblau B.***

5. Amidonaphtolfarbstoffe.

Lanacylfarben (Cassella) sind echte Monoazofarbstoffe, die aus diazotirten Peri-Amidonaphtolsulfosäuren und sekundärem α-Naphtylamin bezw. $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol dargestellt werden. Färben Wolle aus saurem Bade in alkali-, säure- und lichtechten Tönen an.

Lanacylviolett B wird aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und sekundärem α-Naphtylamin (Aethyl-α-Naphtylamin) dargestellt, ist ein schwarzbraunes Pulver, das sich in Wasser mit violettrother Farbe auflöst. Salzsäure macht die Farbe röther, Natronlauge hellponceaufarbig. In koncentrirter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit grünlichblauer Farbe löslich.

Lanacylblau R löst sich in Wasser mit rothvioletter Farbe, verhält sich im Uebrigen dem Vorigen ähnlich.

Lanacylblau B B ist das Kombinationsprodukt aus diazotirter $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphto-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol. Löst sich in Wasser mit violetter Farbe; Salzsäure und Natronlauge machen die Farbe röther. Koncentrirte Schwefelsäure giebt eine grünblaue Lösung.

Lanacylmarineblau ist in Wasser mit blauvioletter Farbe lös-

lich; Natronlauge macht die Färbung der wässerigen Lösung rothviolett, Salzsäure ist ohne Einwirkung. Koncentrirte Schwefelsäure giebt eine grüne Lösung.

Lanafuchsin SB[1]) ist ein dunkelrothes Pulver, das sich in Wasser und in Alkohol mit karmoisinrother Farbe auflöst. Die wässerige Lösung wird durch Salzsäure nicht verändert, Natronlauge macht sie dagegen braun. Koncentrirte Schwefelsäure gibt eine dunkel-karmoisinrothe Lösung.

Die Marke S G[1]) zeigt ähnliche Eigenschaften, giebt jedoch gelbstichigere Roth als die Marke S B.

6. Tetrazofarbstoffe.

Das Amidoazobenzol und seine Homologen besitzen vermöge der in ihnen enthaltenen Amidogruppe die Fähigkeit, bei der Behandlung mit salpetriger Säure in Diazoverbindungen überzugehen, welche sich wie das Diazobenzol und seine Homologen mit Phenolen zu Farbstoffen kondensiren. Die entstehenden Farbstoffe erhalten demnach die Azogruppen (N = N) zweimal. Hauptsächlich die mit β-Naphtol und dessen Sulfosäuren dargestellten Farbstoffe sind von technischer Wichtigkeit.

Biebricher Scharlach (Neuroth L, Kaiserscharlach, Ponceau B etc.) wird aus einem Gemisch von diazotirter Amidoazobenzolmono- und disulfosäure und β-Naphtol dargestellt und stellt ein rothbraunes Pulver dar, das sich in Wasser mit gelbrother Farbe auflöst. Zusatz von Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen dunkelrothen, flockigen Niederschlag, Natronlauge giebt braune Flocken. Die Kalksalze beider Sulfosäuren sind unlöslich. Mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht eine schön grüne Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser durch Violett in Roth übergeht. Dabei tritt schliesslich eine braune Fällung ein. Behandelt man eine schwach alkalische Lösung des Körpers mit Zinkstaub oder Natriumamalgam, so wird nur das Naphtol als Amidonaphtol abgespalten und es entsteht wieder Amidoazobenzolsulfosäure.

Wolle und Seide werden in saurem Bade schön kochenilleroth angefärbt.

Crocein-Scharlach. Unter obiger Bezeichnung kommt eine isomere Disulfosäure in den Handel, welche durch Kombination der α-Monosulfosäure des β-Naphtols mit der Monosulfosäure des Diazoazobenzols dargestellt wird. Das Natronsalz des Croceïns bildet ein scharlachrothes krystallinisches Pulver, welches sich mit schön rother Farbe sehr leicht in Wasser löst. Durch Zusatz von Salzsäure wird daraus

[1]) Leiten sich vom Acetyl-p-phenylendiamin ab und enthalten als Komponenten Naphtoldisulfosäuren (Dr. S. Jakobi, Ch. Zt. **1900**, 493).

die Säure (oder vielleicht ein saures Salz) in Form fast schwarzer, grünschillernder Krystalle abgeschieden. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe, welche beim Verdünnen in Roth übergeht.

Das Kalksalz bildet rothe, in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen. Durch Alaun werden die Farbstofflösungen nicht gefällt. (Unterschiede vom Biebricher Scharlach.) Chlorbaryum erzeugt in der Lösung des Natronsalzes einen Niederschlag, welcher sich beim Kochen in schwarze, gänzlich unlösliche Krystallblättchen verwandelt. Das Croceïn erzeugt eine etwas gelblichere Nüance als das Biebricher Scharlach und ist einer der schönsten rothen Azofarbstoffe.

Durch Anwendung anderer Sulfosäuren des Naphtols lässt sich eine Anzahl verschiedener Farbstoffe herstellen.

Handelsname	Aus Diazoverbindung von	Und Komponente
Brillant-Croceïn	Amidoazobenzol	β-Naphtol-6,8-disulfosäure
Croceïnscharlach 7 B	Amidoazotoluolsulfosäure	β-Naphtolsulfosäure B
Croceïnscharlach 0 extra	Amidoazobenzoldisulfosäure	β-Naphtolsulfosäure B
Echtscharlach B	Amidoazobenzolsulfosäure	β-Naphtolsulfosäure S
Echtponceau 2 B	Amidoazobenzoldisulfosäure	β-Naphtoldisulfosäure R
Bordeau G	Amidoazotoluolsulfosäure	β-Naphtolsulfosäure S
Bordeau B X	Amidoazoxyloldisulfosäure	β-Naphtol
Erythrin X	Amidoazobenzol	β-Naphtoltrisulfosäure
Croceïn B	Amidoazobenzol	α-Naphtoldisulfosäure Sch
Croceïn 3 B	Amidoazotoluol	α-Naphtoldisulfosäure Sch

Tuchroth. Hierher zählen auch Farbstoffe, welche unter der Bezeichnung „Tuchroth" im Handel zu finden sind, die theils zum Färben auf ungebeizte, theils auf chromgebeizte Wolle angewendet werden. Z. B.

Handelsbezeichnung	Aus Diazoverbindung von	Und Komponente
Tuchroth G (Bayer)	Amidoazobenzol	α-Naphtolsulfosäure NW
Tuchroth B	Amidoazotoluol	α-Naphtolsulfosäure NW
Tuchroth 3 G (Bayer)	Amidoazotoluol	β-Naphtylaminsulfosäure Br
Tuchroth 3 B (Bayer)	Amidoazotoluol	Aethyl-β-Naphtylamin-δ-sulfosäure
Tuchroth G (Oehler)	Amidoazotoluol	β-Naphtolsulfosäure S
Tuchroth B (Oehler)	Amidoazotoluol	β-Naphtoldisulfosäure R
Tuchroth G (Kalle)	Amidoazobenzolsulfosäure	β-Naphtol
Tuchscharlach R	Amidoazotoluolsulfosäure	β-Naphtol

Walkorange (Dahl) entsteht aus Diazoazobenzolsulfosäure und Salicylsäure, färbt chromgebeizte Wolle orangeroth und stellt ein in

Wasser lösliches Pulver dar. Salzsäure erzeugt einen graugelben, Natronlauge einen dunkelrothen Niederschlag; koncentrirte Schwefelsäure giebt eine violette Lösung.

Azoschwarz. Unter dieser Bezeichnung kommen Produkte in den Handel, welche durch Einwirkung von diazotirten Amidoazonaphtalinsulfosäuren (oder Amidonaphtalinazobenzolsulfosäuren u. s. w.) auf Naphtolsulfosäuren, Naphtylaminsulfosäuren, Phenyl-α-Naphtylamin etc. dargestellt werden und eine starke Verwendung in der Wollfärberei finden.

Die hier in Betracht kommenden Amidoazosulfosäuren werden durch Kombination der diazotirten Amidosulfosäure (β-Naphtylamin-α-monosulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure G etc.) mit α-Naphtylamin (oder Amidonaphtoläther) dargestellt. Die hierhergehörigen Produkte leiten sich somit vom Amidoazonaphtalin und seinen Analogen ab; sie sind Tetrazofarbstoffe, welche Naphtylamin in „Mittelstellung" enthalten. Solche Farbstoffe sind:

Handelsname	Diazotiren von	Kuppeln mit	Zwischenprodukt Diazotiren und Kuppeln mit
Naphtolschwarz B (Cassella)	β-Naphtylamin-γ-di-sulfosäure	α-Naphtylamin	β-Naphtoldisulfosäure R
Naphtolschwarz 6 B (Cassella)	α-Naphtylamin-disulfosäure	id.	id.
Azoschwarz O (Höchst)	β-Naphtylamin-mono-(resp. di-) sulfosäure	id.	id.
Naphtylaminschwarz D (Cassella)	α-Naphtylamin-disulfosäure	id.	α-Naphtylamin
Blauschwarz B (Bad. Anilin-u. Sodafabr.)	β-Naphtylamin-monosulfosäure	id.	β-Naphtoldisulfosäure R
Jetschwarz (Bayer)	Amidobenzol-disulfosäure	id.	Phenyl-Naphtylamin
Diamantschwarz (Bayer)	Amidosalicylsäure	id.	α-Naphtolsulfosäure 1,4
Viktoriaschwarz B (Bayer)	Sulfanilsäure	α-Naphtylamin	Dioxynaphtalinsulfosäure S
Echtviolett röthlich (Bayer)	id.	id.	β-Naphtolsulfosäure S
Echtviolett bläulich (Bayer)	p-Toluidinsulfosäure	id.	id.
Anthracitschwarz B (Cassella)	α-Naphtylamindisulfosäure	id.	Diphenyl-m-Phenylendiamin
Biebricher Patentschwarz RO, BO, 6BO, 4RN (Kalle)	?	Clève'sche α-Naphtylaminsulfosäuren 1,6 und 1,7	?
Anthracensäureschwarz (Cassella)	?	id.	?
Wollschwarz	Amidoazobenzolsulfosäure	Tolyl-α-naphtylamin	—

Hierher zu zählen sind wahrscheinlich die folgenden Farbstoffe, welche wohl ähnlich den obigen zusammengesetzt sein dürften.

Patentschwarz (B. A. S. F.), ein Säurefarbstoff, der als Blauholzersatz empfohlen wird.

Chrompatentschwarz T G, T B, T, T R (Kalle) sind Wollfarbstoffe, welche sauer gefärbt und zum Schluss mit $1^1/_2$ %-igem Kaliumbichromat nachbehandelt werden.

Diaminogenblau (Cassella) findet als Ersatz für Küpenindigo Verwendung.

Azosäureschwarz T L extra (Höchster Farbwerke)[1]). Rothbraunes, in Wasser mit schwarzvioletter Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen orangerothen Niederschlag; Natronlauge führt die Farbe der Lösung in Braunviolett über; Zinnsalz und Salzsäure bewirken Reduktion; koncentrirte Schwefelsäure giebt eine gelblichrothe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser gelblichbraun wird. Ist in Alkohol schwer löslich.

Ist eine Mischung eines schwarzblauen, grünen, violettblauen und orangen Farbstoffes. Wolle wird in saurem Bade unter Zusatz von Natriumsulfat schwarz gefärbt.

Schwarz für Wolle N 4 B (Bayer)[2]) stellt ein schwarzes, in kaltem Wasser mit schwarzvioletter Farbe lösliches Pulver dar und besteht aus dem Gemisch eines röthlich schwarzen und eines grünlichblauen Farbstoffes. Salzsäurezusatz bewirkt einen blauschwarzen Niederschlag; Natronlauge macht die Lösung blau. Koncentrirte Schwefelsäure giebt eine grünlichschwarze Lösung; Wasser erzeugt darin einen schwarzblauen Niederschlag.

Färbt Wolle in einem mit Glaubersalz und Essigsäure versetzten Bade in blauschwarzen Tönen, die dem Blauholzschwarz ähnlich sind. Die Färbungen können mit Zinnsalz und mit Zinkstaub weiss geätzt werden.

Nerolschwarz B und B B (Berlin)[3]) sind schwarzblaue Pulver, die in warmem Wasser mit violettschwarzer (B) bezw. bläulich violettschwarzer Farbe (B B) löslich sind. Salzsäure erzeugt in den Lösungen einen blauschwarzen, Natronlauge einen violettschwarzen Niederschlag. Mit koncentrirter Schwefelsäure bilden sich grünblaue Lösungen, die beim Verdünnen mit Wasser röthlichblau, zuletzt schwarzblau werden.

B ist eine Mischung von B B und einem Orange und giebt deshalb ein Schwarz, das weniger blaustichig ist. Dienen zum Färben der Wolle. Gefärbt wird in Gegenwart von Glaubersalz und Essigsäure. Die Färbungen zeichnen sich durch hohe Waschechtheit aus.

[1]) Rev. Mat. Col. **1899**, 198.
[2]) Rev. Mat. Col. **1899**, 125.
[3]) Rev. Mat. Col. **1899**, 319.

Wollschwarz (Man. néer. Delft)[1]) ist ein dem Naphtolschwarz analoger Farbstoff, der H-Säure als letzte Komponente enthält. Färbt Wolle am besten aus essigsaurem Bad.

Ist ein violettschwarzes Pulver, das sich schon leicht in kaltem Wasser mit schwarzvioletter Farbe auflöst. Salzsäure und Natronlauge erzeugen in der wässerigen Lösung violettschwarze Niederschläge. Koncentrirte Schwefelsäure giebt eine grünlichschwarze Lösung.

Halbwollschwarz B und R (Bayer)[2]) sind braunschwarze Pulver, die sich mit blauschwarzer Farbe in Wasser lösen. Natronlauge erzeugt einen schwarzblauen, Salzsäure einen blauschwarzen bezw. schwarzvioletten Niederschlag. Die Farbstoffe lösen sich in koncentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe.

Halbwolle färbt sich gleichmässig in neutralem, glaubersalzhaltigem Bad. Die Marke B giebt ein tiefes Schwarz, die Marke R ein rothstichiges Schwarz.

Diamantschwarz 2 B (Bayer)[3]) scheint ein Gemisch aus einem violettschwarzen und einem blaugrünen Farbstoff zu sein und stellt ein schwarzes, in Wasser leicht mit dunkelblauer Farbe lösliches Pulver dar. Natronlauge bewirkt in der wässerigen Lösung keine Aenderung; Salzsäure erzeugt darin einen dunkelblauen Niederschlag. In konc. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit grünstichig blauschwarzer Farbe; beim Verdünnen entsteht ein blauschwarzer Niederschlag.

Färbt Wolle in Gegenwart von Glaubersalz, Essigsäure und etwas Bichromat bläulichschwarz.

Diantilschwarz H W (Höchst)[4]) ist im Besonderen zum Färben gemischten Fasermaterials bestimmt. Halbwolle wird aus kurzem Bad bei 90° bis 100° mit 20—30 % Glaubersalz gefärbt; Halbseide aus einem Bad von Seife, Soda und Kochsalz.

Ist ein bläulichgraues Pulver, welches sich in kaltem Wasser mit blauschwarzer Farbe löst. Natronlauge macht die Lösung schwarzviolett; Salzsäure erzeugt einen schwarzblauen Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine grünlichschwarze Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser blau wird und in der zuletzt ein schwarzblauer Niederschlag entsteht.

Kupferblau B (Höchst)[5]) färbt Wolle, in Gegenwart von Kupfervitriol nach einem speciellen Verfahren, in rothstichig-blauen Nüancen.

---

[1]) Rev. Mat. Col. **1900**, 9.
[2]) Rev. Mat. Col. **1899**, 248.
[3]) Rev. Génér. Mat. Color. **1900**, 129.
[4]) Rev. Géner. Mat. Color. **1900**, 94.
[5]) Rev. Génér. Mat. Color. **1900**, 94.

Stellt ein braunes, in Wasser mit violettblauer Farbe lösliches Pulver dar. Salzsäure macht die Lösung gelbroth; Natronlauge erzeugt einen blaurothen Niederschlag. Die violette Lösung in konc. Schwefelsäure wird durch Hinzufügen von Wasser violett, dann gelbroth, dann blauroth.

Kupferschwarz S (Höchst)[1]) ist Kupferblau B, das mit Gelb abgetönt ist.

Toluylenschwarz G, Halbwollschwarz B und T (Oehler), ***Palatinschwarz 4 B*** (B. A. S. F.)[2]) (aus Sulfanilsäure, α-Naphtylamin- und Amido-Naphtolsulfosäure).

Janusfarben (Höchst) sind eine Gruppe stark basischer Azofarbstoffe, die sich durch eine ausgesprochene Verwandtschaft zu den thierischen wie vegetabilischen Fasern auszeichnen und sich deshalb in erster Linie zum Färben von halbwollenen Garnen und Geweben in einem Bade, am besten unter Zusatz von Glaubersalz und Schwefelsäure, empfehlen. Auf vegetabilische Fasern können sie auch mit Tannin und Antimon in Form von sehr seifen- und kochechten Lacken fixirt werden. Sie können auch auf ungebeizte Baumwolle gefärbt und durch Nachbehandlung mit einem Tannin, Antimonsalz und Säure enthaltenden Bade in die echten Tannin-Antimon-Lacke übergeführt werden.

Die gelben, rothen und braunen Farbstoffe sind Diazoderivate von Amidoammonium- und Amidobenzylaminverbindungen, die blauen und grünen Azoderivate verschiedener Safranine (verwandt mit Indoïn, s. S. 708) und finden sich unter folgenden Benennungen im Handel.

Janusgelb R; Janusbraun R und B; Janusroth B; Janusbordeaux B; Janusgrau B (aus Diazosafranin und Phenol [scheint identisch zu sein mit Diazinschwarz [Kalle]); Janusblau R und G; Janusdunkelblau B und R; Janusgrün B und G (aus Diazosafranin und Dimethylanilin), identisch mit Diazingrün [Kalle]).

7. Tetrazofarbstoffe aus Benzidin und seinen Analogen.

Aus dem Benzidin und homologen bezw. analogen Basen sind im Laufe der letzten fünfzehn Jahre zahlreiche Azofarbstoffe dargestellt worden, welche die Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle anzufärben. Die erhaltenen Färbungen sind meist sehr echt gegen Seife; geringer ist bei vielen die Lichtechtheit; manche werden durch Säuren in auffallender Weise modificirt.

Chrysamin G bildet sich beim Kuppeln von Tetrazodiphenyl mit 2 Mol. Salicylsäure und stellt ein gelbbraunes Pulver oder eine Paste dar.

---

[1]) Rev. Génér. Mat. Color. **1900**, 94.

[2]) Dr. S. Jakobi, Ch. Ztg. **1900**, 493.

Ist in Wasser sehr schwer löslich; in der wässerigen Lösung erzeugt Salzsäure einen braunen Niederschlag; Natronlauge giebt eine rothbraune Färbung. Mit Schwefelsäure bildet sich eine rothviolette Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser ein brauner Niederschlag ausfällt. Baumwolle wird mit 10%-igem phosphorsaurem Natron und 2½%-iger Seife gelb gefärbt.

Chrysophenin entsteht durch Aethylirung des Brillantgelb und bildet ein orangegelbes Pulver, das in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht mit rothgelber Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen braunen Niederschlag; Zusatz von Natronlauge macht die Färbung gelb und bewirkt das Auftreten oranger Flocken. Koncentrirte Schwefelsäure giebt eine rothviolette Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser blaue Flocken präcipitirt werden.

Baumwolle wird aus einem Kochsalz- oder Seifenbad gefärbt. Wolle kann aus alkalischem oder saurem Bade gefärbt werden.

Pyraminorange 3 G (B. A. S. F.)[1]) ist ein orangebraunes Pulver, welches in kaltem Wasser schwer, besser in warmem Wasser mit orangegelber Farbe löslich ist. Natronlauge erzeugt in der wässerigen Lösung einen orangegelben, Salzsäure einen braunen Niederschlag. Mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht eine braungelbe Lösuug, auf Zusatz von Wasser tritt ein bläulichrother Niederschlag auf, der zuletzt gelblichbraune Farbe annimmt.

Wird mit Glaubersalz und Soda gefärbt und ist speciell zum Färben von Baumwolle bestimmt, doch können auch Seide, Wolle, Halbseide und Halbwolle damit gefärbt werden. Die Färbungen sind gelbstichiger als die mit Pyraminorange erzeugten.

Weitere, die Baumwolle direkt gelb bis braun färbende Erzeugnisse sind:

Diamingelb A; Diaminechtgelb B; Diaminorange G und B; Baumwollbraun A, N, 3 G; Diaminbraun N, B; Diazobraun; Kolumbiagelb; ferner:.

Handelsprodukt	Entstanden durch Diazotiren von	und kombiniren mit
Kongogelb	Benzidin	1 Mol. Phenol 1 - Sulfanilsäure
Chrysamin R	Tolidin	2 - Salicylsäure
Kresotingelb G	Benzidin	2 - Kresotinsäure
Kresotingelb R	Tolidin	2 - id.
Diamingelb N	Aethoxybenzidin	1 - Salicylsäure } nach der Kuppe- 1 - Phenol } lung Aethyliren

[1]) Rev. Mat. Col. 1899, 250.

Handelsprodukt	Entstanden durch Diazotiren von	und kombiniren mit
Benzoorange	Benzidin	1 Mol. Salicylsäure 1 - Naphtionsäure
Toluylenorange G	Tolidin	1 - Kresotinsäure 1 - m-Toluylendiaminsulfosäure
- R	id.	2 - id.
- RR	Toluylendiaminsulfosäure	2 - β-Naphtylamin
Pyraminorange	Benzidindisulfonsäure	2 - Nitro-m-phenylendiamin
Alkaligelb R	Benzidin	1 - Salicylsäure 1 - Dihydrothio-p-toluidinsulfosäure
Carbazolgelb	Diamidocarbazol	2 - Salicylsäure
Brillantgelb	Diamidostilbendisulfosäure	2 - Phenol
Hessischgelb	id.	2 - Salicylsäure
Diamingoldgelb	1,5-Naphtylendiamindisulfosäure	2 - Phenol (nach der Kuppelung Aethyliren)
Baumwollgelb G	p-Amido-acetanilid	Salicylsäure (nach dem Kuppeln Verseifen und mit Phosgen behandeln)
Tuchorange	Benzidin	1 Mol. Salicylsäure 1 - Resorcin
Tuchbraun, röthlich	id.	1 - Salicylsäure 1 - α-Naphtolsulfosäure NW
Tuchbraun gelblich	id.	1 - Salicylsäure 1 - 2,7-Dioxynaphtalin
Diamantflavin G	id.	1 - Salicylsäure (das Zwischenprodukt wird verkocht)
Diaminbraun V	id.	1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G (alkalisch) 1 Mol. m-Phenylendiamin
Helgolandgelb	Diamidodiphenylthioharnstoff	2 - Phenol
Diaminkatechu	Naphtylendiamin	2 - α-Naphtylamindisulfosäure

Kongoroth entsteht aus 1 Mol. Benzidin und 2 Mol. Naphtionsäure. Die freie Sulfosäure besitzt eine blaue Farbe, ihre Salze sind roth gefärbt. Das Handelsprodukt stellt ein rothbraunes Pulver dar, welches sich in Wasser mit rothbrauner Farbe auflöst. Salzsäure erzeugt einen blauen, verdünnte Essigsäure einen blauvioletten Niederschlag. Mit Natronlauge entsteht ein rother Niederschlag, der in Wasser löslich ist. Koncentrirte Schwefelsäure löst mit blauer Farbe, Baumwolle wird aus einem Bad mit Seife und Kochsalz oder Glaubersalz direkt roth gefärbt. Die rothe Farbe wird selbst durch verdünnte Säuren in eine blaue verwandelt. Das gebläute Kongoroth ist äusserst empfindlich gegen Alkalien. Anhaltendes Waschen mit Brunnenwasser genügt schon, um die rothe Farbe wieder herzustellen.

Ebenso wird die blaue Farbe durch Anilin geröthet (Anwendung des Kongorothes zum Titriren von Anilin s. S. 746.)

Benzopurpurin 4 B, aus 1 Mol. Tolidin und 2 Mol. Naphtionsäure. Ist dem Congo ähnlich, aber weniger säureempfindlich und stellt ein braunes, in Wasser mit braunrother Farbe lösliches Pulver dar. Verhält sich im Uebrigen ähnlich dem vorigen.

Deltapurpurin 5 B bildet sich aus 1 Mol. Tolidin und 2 Mol. roher Deltasäure. Ist ebenfalls weniger säureempfindlich als Kongo. Stellt ein Gemisch dar aus Diaminroth B und 3 B, sowie von Benzopurpurin B.

Diaminroth 10 B[1]) färbt Baumwolle unter Zusatz von 2% Soda und 20% Glaubersalz karmoisinroth. Wird mit konc. Schwefelsäure schwarzblau; Salzsäure macht olivengrün; Natronlauge bewirkt keine Aenderung.

Anthracenroth bildet sich durch Kuppeln von o-Nitrotetrazodiphenyl mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. α-Naphtolsulfosäure N W. Das Handelsprodukt stellt ein braunrothes Pulver dar, welches in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem mit rother Farbe löslich ist. Natronlauge bewirkt in der wässerigen Lösung keine Veränderung, während darin durch Salzsäure rothe Flocken gefällt werden. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine karmoisinrothe Lösung, in der beim Verdünnen mit Wasser ein braunrother Niederschlag auftritt. Eignet sich nicht zum Färben von Baumwolle, dagegen gut zum Färben von ungebeizter oder mit Chrom gebeizter Wolle.

Salicinroth 2 G, G und B (Kalle)[2]). Sind braune (2 G), rothbraune (G) oder grünschwarze (B) Pulver, die schon in kaltem Wasser mit gelblichrother oder blaurother Farbe löslich sind. Salzsäure erzeugt in einer koncentrirten Lösung einen rothbraunen Niederschlag, der sich auf Zusatz von viel Wasser wieder auflöst.

Natronlauge giebt gelblichbraune (2 G) oder gelbstichigrothe (G) oder blaustichigrothe Lösungen. Mit konc. Schwefelsäure entstehen kirschrothe oder violette (B) Lösungen.

Färben Wolle mit 10% Glaubersalz und 2% Schwefelsäure in gelblich- bis bläulich-rothen Tönen an. Durch Nachbehandlung mit 1% Bichromat oder 1% Fluorchrom (auf dem gleichen Bade) erhält man walkechte, aber nicht mehr so lebhafte Färbungen. Die Marke B ist dargestellt aus Nitronbenzidin, 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. β-Naphtol und nachträgliches sulfiren[3]).

---

[1]) L. Cassella & Co. (Journ. Soc. Dy. und Col., Juni **1899**).

[2]) Rev. Mat. color. **1899**, 250.

[3]) Ch. Zt. **1900**, 493.

St. Denis-Roth, aus Diamidoazoxytoluol und 2 Mol. α-Naphtolsulfosäure NW. Das Handelsprodukt ist ein rothes Pulver, welches in Alkohol wenig, in Wasser mit rother Farbe löslich ist. In der wässerigen Lösung bewirkt Salzsäure einen rothen, Natronlauge einen ziegelrothen Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine rothe Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser der Farbstoff als rother Niederschlag ausfällt.

Wird von Baumwolle nicht so leicht aufgenommen, wie die Benzidinfarben. Es wird in natronlaugehaltigem Bade gefärbt.

Handelsprodukt	Entstanden durch Diatosiren von	und kombiniren mit
Diaminechtroth F	Benzidin	1 Mol. Salicylsäure
		1 - Amidonaphtolsulfosäure G
Dimaninscharlach B	id.	1 - Phenol
		1 - Naphtoldisulfosäure G (nach dem Kuppeln äthyliren)
Benzopurpurin B	Tolidin	2 - β-Naphtylaminsulfosäure Brönner
id. 6 B	id.	2 - α-Naphtylaminsulfosäure L
Diaminroth B	id.	1 - β-Naphtylaminsulfosäure F
		1 - - Br.
id. 3 B	id.	2 - - F
Rosazurin G	id.	1 - Aethyl-β-naphtylaminsulfosäure F
		1 - β-Naphtylaminsulfosäure F
id. B	id.	2 - Aethyl-β-naphtylaminsulfosäure F
Brillantpurpurin R	id.	1 - β-Naphtylamindisulfosäure R
		1 - Naphtionsäure
Kongo 4 R	id.	1 - -
		1 - Resorcin
Brillantkongo R	id.	1 - β-Naphtylamindisulfosäure R
		1 - β-Naphtylaminsulfosäure Br
Glycinroth	Benzidin	1 - α-Naphtylglycin
		1 - Naphtionsäure
Brillantkongo G	id.	1 - β-Naphylamindisulfosäure R
		1 - - Br
Rouge M	id.	1 - m-Amidophenol
		1 - Naphtionsäure
Hessisch-Bordeaux	Diamidostilbendisulfosäure	2 - α-Naphtylamin
Hessisch-Purpur N	id.	2 - β-Naphtylamin
Hessisch-Brillantpurpur	id.	2 - β-Naphtylaminsulfosäure Br
Hessisch-Purpur B	id.	2 - eines Gemenges von β-Naphtylaminsulfosäure Br und - F
Hessisch-Purpur D	id.	2 - - D
Rock Scarlet YS	Diamidoazoxytoluol	1 - α-Naphtolsulfosäure NW
		1 - β-Naphtol

Handelsprodukt	Entstanden durch Diazotiren von	und kombiniren mit
Acid and Milling Scarlet	Diamidoazoxytoluol	1 Mol. α-Naphtolsulfosäure NW 1 - β-Naphtoldisulfosäure R
Salmroth	p-Amidoacetanilid	Naphtionsäure (nach dem Kuppeln verseifen und mit Phosgen behandeln)
Naphtylenroth	1,5 Diamidonaphtalin	2 Mol. Naphtionsäure
Lachsroth	Diamidodiphenylthioharnstoff	2 - -
Toluylenroth(Oehler) Dianolbrillantroth (Levinstein) Chlorantinroth 8 B (Ges. für chem. Ind. Basel)	Dichlorbenzidin	2 - β-Naphtylamin-β_2-β_3-disulfosäure
Diaminroth NO	Aethoxybenzidin	1 - β-Naphtylaminmonosulfosäure F 1 - - Br

Hier anzureihen sind ferner ***Diaminbordeaux B und S***, wahrscheinlich auch ***Benzoroth S G*** (Bayer)[1]; ist ein braunschwarzes Pulver, das sich schon in kaltem Wasser mit blaustichigrother Farbe auflöst.

Natronlauge und Salzsäure erzeugen in der wässerigen Lösung violettrothe Niederschläge. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine violettschwarze Lösung, aus der beim Verdünnen der Farbstoff in violettbraunen Flocken gefällt wird.

Färbt Baumwolle direkt am besten mit Glaubersalz und Seife in blaustichrothen Tönen (ähnlich den Geraninfärbungen).

Braun S P D (Porrier) ist dem Rouge de St. Denis verwandt. Löst sich in kochendem, stark alkalischem Wasser. Färbt Baumwolle unter Zusatz von 20% Soda und 20% Kochsalz. Hierher gehört wahrscheinlich auch ***Tronarot*** (Bayer)[2].

Kongo-Korinth B bildet sich durch Kuppelung von Tetrazoditolyl mit 1 Mol. Naphtionsäure und 1 Mol. α-Naphtolsulfosäure NW.

Das Handelsprodukt stellt ein grünschwarzes Pulver dar, welches in Wasser mit fuchsinrother Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen violetten Niederschlag, Natronlauge eine kirschrothe Färbung. Konc. Schwefelsäure bildet eine blaue Lösung, in welcher beim Verdünnen mit Wasser ein violetter Niederschlag auftritt.

Baumwolle wird braunviolett angefärbt.

Benzoazurin G entsteht durch Kombiniren von diazotirtem

[1]) Rev. Général. des Mat. Color. **1900**, 129.

[2]) Ch. Ztg. **1900**, 493.

Dianisidin mit 2 Mol. α-Naphtolsulfosäure NW. Das Handelsprodukt ist ein blauschwarzes, in Wasser mit blauvioletter Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen violetten Niederschlag, Natronlauge giebt eine rothe Färbung. In konc. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung, aus der durch Verdünnen mit Wasser ein Niederschlag erzeugt wird. Färbt Baumwolle blau. Beim Erwärmen wird die gefärbte Faser röthlich, beim Erkalten wieder blau.

Diaminblau 3 R entsteht aus Aethoxybenzidin und 2 Mol. Naphtolsulfosäure NW. Das Handelsprodukt stellt ein schwarzes, in heissem Wasser leicht lösliches Pulver dar; ist in Alkohol schwer löslich. Die wässerige Lösung wird durch Salzsäure nicht verändert, dagegen durch Natronlauge rothviolett. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine dunkelblaue Lösung, in welcher beim Verdünnen mit Wasser ein violetter Niederschlag auftritt. Ungebeizte Baumwolle wird rothstichig blau gefärbt.

Diaminreinblau (Benzoreinblau) bildet sich durch Kuppeln von diazotirtem Dianisidin mit 2 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H in alkalischer Lösung. Stellt ein blauschwarzes, in Alkohol unlösliches, in Wasser mit blauer Farbe lösliches Pulver dar. Natronlauge färbt die wässrige Lösung röther und dunkler; Salzsäure ist ohne Wirkung. In konc. Schwefelsäure ist der Farbstoff mit blaugrüner Farbe löslich. Färbt ungebeizte Baumwolle rein blau.

Analoge Farbstoffe sind: Diaminblau RW, BG; Diaminreinblau FF; Diaminbrillantblau G; Diaminneublau R und G; Chicagoblau; Chicagograu; Diaminogen B, extra; Diaminogenblau; Diazoblau; Columbiablau G und R; ferner:

Trisulfonviolett B (Sandoz). Ist ein dunkelbronzeglänzendes Pulver, das in Wasser leicht mit violetter Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt einen blauvioletten Niederschlag; Natronlauge macht die Lösung violettroth. Mit konc. Schwefelsäure bildet sich eine grünblaue Lösung, die beim Verdünnen einen violetten Niederschlag giebt.

Mit 30 % Kochsalz aus neutralem oder schwach alkalischem Bade färbt es auf ungebeizte Baumwolle ein schönes, klares Violett; das Bad wird nur unvollständig ausgezogen; bei Zusatz von 2 % Alaun dagegen fallen die Färbungen erheblich tiefer aus.

Wolle wird aus essigsaurem Bade ziemlich rothstichiger als Baumwolle angefärbt; auch aus neutralem Bade wird bei Halbwollfärbungen die Wolle stärker und rothstichiger gefärbt als die Baumwolle.

Trisulfonblau R (Sandoz). Dunkelbronzeglänzendes Pulver. In Wasser leicht mit blauvioletter Farbe löslich; Natronlauge macht rothviolett; Schwefelsäure giebt eine grünblaue Lösung, die beim Verdünnen durch einen violetten Niederschlag getrübt wird.

Wird gefärbt wie Trisulfonviolett B und giebt dabei auf ungebeizter Baumwolle ein schönes Rothblau von Brune-Nuance, färbt wie Trisulfonviolett B aus neutralem Bade bei gemischten Geweben Wolle bezw. Seide etwas stärker und rothstichiger als Baumwolle.

Trisulfonblau B stellt ein blaugraues Pulver dar, welches in Wasser leicht mit reinblauer Farbe löslich ist. In der wässerigen Lösung erzeugt Salzsäure einen blauen Niederschlag. Natronlauge macht rothviolett, H_2SO_4 grünblau, beim Verdünnen blauvioletter Niederschlag.

Färbevorschrift wie für Trisulfonviolett B; liefert dabei ein lebhaftes Blau, in Nüance zwischen Diaminblau 2 B und 3 B liegend. Da es aus neutralem oder schwach alkalischem Bade Halbwolle wie Halbseide annähernd seidengleich anfärbt (die animalische Faser ist um ein Geringes rothstichiger und stärker), so eignet sich Trisulfonblau B sehr gut zum Färben gemischter Stoffe.

Der Farbstoff ist wie Trisulfonblau R und Trisulfonviolett B kupferempfindlich, wobei die Nüance stark geröthet wird.

Eine Behandlung in kalter Flotte mit 1—2 % Bichromat dagegen ändert die Nüance aller drei Farbstoffe kaum, macht die Färbungen aber bedeutend licht- und waschechter.

Diaminschwarz R o (Cassella) entsteht durch Kuppelung von 1 Mol. Tetrazodiphenyl mit 2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G in alkalischer Lösung. Das Handelsprodukt ist ein schwarzes Pulver, das in Wasser mit violettschwarzer Farbe, in Alkohol schwer löslich ist. Die wässerige Lösung wird durch Natronlauge violett, Salzsäure erzeugt darin einen blauen Niederschlag. Konc. Schwefelsäure giebt eine blaue Lösung; beim Verdünnen mit Wasser tritt ein rothblauer Niederschlag auf.

Ungebeizte Baumwolle wird direkt graublau gefärbt. Nach dem Diazotiren und Kuppeln mit geeigneten Entwicklern, wie β-Naphtol und Resorcin, entsteht ein sattes Schwarz.

Diaminschwarz B H aus 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G und 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure H.

β-Diaminschwarz B[1]) (Cassella). Bläulichgraues Pulver, das sich in Wasser mit röthlichblauer Farbe leicht auflöst. Salzsäure und Natronlauge erzeugen in der wässerigen Lösung blaue Niederschläge. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung, aus der beim Verdünnen der Farbstoff in blauen Flocken wieder ausfällt.

Färbt Baumwolle direkt. Durch Diazotiren auf der Faser und Entwickeln mit β-Naphtol entsteht ein sehr wasch- und lichtechtes Blauschwarz.

---

[1]) Rev. Génér. Mat. Color. **1900**, 6.

Handelsprodukt	Entstanden durch Diazotiren von	und kombiniren mit
Azoviolett	Dianisidin	1 Mol. Naphtionsäure 1 - α-Naphtolsulfosäure NW
Heliotrop B	id.	2 - Aethyl-β-naphtylaminsulfosäure F
Rosazurin G	Tolidin	2 - -
id. B	id.	2 - - δ
Kongo-Corinth G	Benzidin	1 - Naphtionsäure 1 - α-Naphtolsulfosäure NW
Heliotrop 2 B	id.	1 - β-Naphtolsulfosäure B 1 - α-Naphtolsulfosäure Sch
Kongoviolett	id.	2 - β-Naphtolsulfosäure B
Azoorsellin	id.	2 - α-Naphtolsulfosäure NW
Diaminviolett N	id.	2 - Amidonaphtolsulfosäure G (in saurer Lösung)
Oxaminviolett	id.	2 - β_1-Amido-α_2-naphtol-β_4-sulfosäure (in alkalischer Lösung)
Glycinkorinth	id.	2 - Naphtylglycin
Hessisch-Violett	Diamidostilbendisulfosäure	1 - α-Naphtylamin 1 - β-Naphtol
Diaminblau B B	Benzidin	2 - Amidonaphtoldisulfosäure H (in alkalischer Lösung)
Azoblau	Tolidin	2 - α-Naphtolsulfosäure NW
Diaminblau B X	id.	1 - - 1 - Amidonaphtoldisulfosäure H (in alkalischer Lösung)
id. 3 B	id.	2 - Amidonaphtoldisulfosäure H (in alkalischer Lösung)
Oxaminblau R	id.	1 - α-Naphtolsulfosäure NW 1 - β_1-Amido-α_2-naphtol-β_4-sulfosäure (in alkalischer Lösung)
Benzoazurin 3 G	Dianisidin	2 - α-Naphtolsulfosäure C
Brillantazurin 5 G	id.	2 - Dioxynaphtalinsulfosäure S
Direktblau B	id.	1 - α-Naphtolsulfosäure NW 1 - Dioxynaphtoëmonosulfosäure
Diaminblau B	Aethoxybenzidin	1 - β-Naphtoldisulfosäure δ 1 - α-Naphtolsulfosäure NW
Glycinblau	Benzidinsulfon	2 - α-Naphtylglycin
Naphtylblau 2 B	Benzidindicarbonsäure	2 - Benzoyl-1-amido-8-naphtol-5-monosulfosäure
Direktgrau R	Benzidin	2 - Dioxynaphtoësulfosäure
Azoschwarzblau	Tolidin	1 - m-Oxydiphenylamin 1 - Amidonaphtolsulfosäure H
Azomauve B	id.	1 - α-Naphtylamin 1 - Amidonaphtolsulfosäure H (in alkalischer Lösung)
Direktblau R	id.	1 - α-Naphtolsulfosäure NW 1 - Dioxynaphtoësulfosäure
Direktgrau B	id.	2 - -

Handelsprodukt	Entstanden durch Diazotiren von	und kombiniren mit
DiaminblauschwarzE	Aethoxybenzidin	1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure δ 1 - Amidonaphtolsulfosäure G (in alkalishher Lösung)
Diaminschwarz B o	id.	2 - Amidonaphtolsulfosäure G (in alkalischer Lösung)
Violettschwarz	Acetanilid	1 - α-Naphtolsulfosäure N W (Abspalten der Acetylgruppe, Diazotiren des Zwischenproduktes und kombiniren mit 1 Mol. α-Naphtylamin)
Diazoschwarz	Benzidin	2 - α-Naphtylaminsulfosäure L
Diazobrillantschwarz	Tolidin	2 - -
Diazurin	Dianisidin	2 - -

Ferner: Diaminschwarz B H; Diamintiefschwarz SS, OO; Diaminschwarzblau B; Oxydiamintiefschwarz N, NR, SOOO; Diazoblauschwarz RS; Direkttiefschwarz R, T; Direktblauschwarz B; Columbiaschwarz; Nyanzaschwarz; Taboraschwarz; Sambesischwarz B R.

Sambesi-Indigoblau R[1]) (Berliner Aktiengesellschaft). Dunkelvioletes Pulver, das sich in Wasser mit violettschwarzer Farbe auflöst. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen blauen, Natronlauge einen schwarzvioletten Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure bildet sich eine grünlichblaue Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser der Farbstoff als blauer Niederschlag ausfällt.

Färbt Baumwolle direkt und erzeugt darauf durch Diazotiren und Entwickeln mit β-Naphtol ein etwas rothstichiges, wasch-, säure- und alkaliechtes Dunkelblau.

Sulfonazurin entsteht aus Benzidinsulfondisulfosäure und 2 Mol. Phenyl-β-Naphtylamin. Das Handelsprodukt stellt ein graublaues Pulver dar, das in Alkohol und Wasser mit blauer Farbe löslich ist. Salzsäure fällt aus der wässerigen Lösung einen blauen Niederschlag, Natronlauge ebenfalls. Konc. Schwefelsäure löst den Farbstoff mit violetter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich schwarzviolette Flocken aus.

Eignet sich mehr zum Färben von Wolle (mit Glaubersalz und essigsaurem Natron) als zum Färben von Baumwolle.

Ihm nahe verwandt sind Brillantsulfonazurin, Sulfoncyanine, Sulfonbraun und wahrscheinlich auch die nachstehenden Farbstoffe.

Sulfonsäureblau R (Bayer)[2]) stellt ein blaues, in Wasser mit

[1]) Rev. Génér. Mat. Color. **1900**, 64.

[2]) Rev. Mat. Col. **1898**, 26.

violettblauer, in Alkohol mit blauer Farbe lösliches Pulver dar. Salzsäure verändert die Farbe der wässerigen Lösung in grünlichblau, Natronlauge in roth. Konc. Schwefelsäure giebt eine blaue Lösung, die beim Verdünnen grünlichblau wird.

Die Wolle wird gefärbt in einem Bade mit Glaubersalz und Essigsäure.

Sulfonsäureblau B (Bayer)[1]) ist dem vorigen ähnlich. Das blaue Pulver löst sich in Wasser mit blauer Farbe; Salzsäure macht die Lösung grünlichblau, Natronlauge hellroth. Die Lösung in konc. Schwefelsäure ist blau.

Polyazofarbstoffe. ***Benzoschwarzblau G*** (Bayer) (aus 1 Mol. Benzidindisulfosäure, 1 Mol. *α*-Naphtolsulfosäure NW und 1 Mol. *α*-Naphtylamin; das entstandene Zwischenprodukt wird wieder diazotirt und mit einem weiteren Molekul *α*-Naphtolsulfosäure NW gekuppelt). Das Handelsprodukt ist ein schwarzes Pulver, das in Alkohol unlöslich ist, sich aber mit blauschwarzer Farbe in Wasser auflöst. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen schwarzblauen Niederschlag; Natronlauge färbt blau. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine schwarzgrüne Lösung; beim Verdünnen tritt ein Niederschlag auf.

Baumwolle wird direkt schwarzblau angefärbt.

Benzoschwarzblau R leitet sich vom Tolidin ab und ist dem vorigen ähnlich.

Benzoschwarz δ G (Bayer) ist:

Benzidindisulfosäure <
- *α*-Naphtylamin-Dioxynaphtalindisulfosäure S
- Dioxynaphtalindisulfosäure S.

Direktschwarz V (Sandoz). Das Handelsprodukt ist ein grauschwarzes Pulver, das in Wasser mit violettschwarzer Farbe löslich ist. Salzsäure giebt in der Lösung einen blauschwarzen Niederschlag. Natronlauge macht rothviolett.

Konc. H_2SO_4: blau, beim Verdünnen blauschwarzer Niederschlag. Ungebeizte Baumwolle wird aus neutralem oder schwach alkalischem kochenden Bade unter Zusatz von 15 % Kochsalz oder kalc. Glaubersalz in mauvegrauen bis schwarzvioletten Nüancen gefärbt. Der Farbstoff zieht aus neutralem Bade ziemlich gleichmässig auf gemischte Gewebe, so dass er sich gut für Halbwolle und Halbseideartikel eignet. Wie Direktindonblau R lässt er sich ferner nach Diazotirung auf der Faser mit *β*-Naphtol zu Dunkelmarineblau, mit Diaminen zu Blauschwarz entwickeln.

Chloraminschwarz N (Sandoz). Ist ein dunkel, bronzeglänzendes

---

[1]) Rev. Mat. Col. 1898, 26.

Pulver. Lösung in Wasser dunkelblaugrün; Salzsäure giebt in derselben einen blauen, Natronlauge einen blaugrünen Niederschlag.

Konc. H_2SO_4: Blau, beim Verdünnen blauer Niederschlag. Giebt wie Chloramingrün gefärbt auf ungebeizte Baumwolle sowie Halbwolle und Halbseide in hellen Nüancen graue, in 5—6%-iger dagegen grünlich schwarze Färbungen.

Benzograu (Bayer):

Benzidin — Salicylsäure
Benzidin — α-Naphtylamin-α-Naphtolsulfosäure NW.

Baumwolle wird grau angefärbt. Der Farbstoff stellt ein grauschwarzes, in Wasser mit rothbrauner Farbe lösliches Pulver dar. Natronlauge bewirkt keine Veränderung; Salzsäure erzeugt einen schwarzen Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser der Farbstoff in schwarzen Flocken gefällt wird.

Benzoindigblau (Bayer):

Tolidin — Dioxynaphtalinsulfosäure S
Tolidin — α-Naphtylamin-Dioxynaphtalinsulfosäure S

Ist ein graues, in Wasser leicht mit violetter Farbe lösliches Pulver; durch Natronlauge wird die wässerige Lösung rothviolett; Salzsäure erzeugt einen blauvioletten Niederschlag. Konc. Schwefelsäure giebt eine graublaue Lösung, aus der beim Verdünnen violettblaue Flocken niedergeschlagen werden.

Färbt Baumwolle indigoblau.

Hierher gehören auch Benzomarineblau, Benzocyanin und Congoechtblau.

Toledoblau V (Leonhardt)[1]) gehört wahrscheinlich auch in diese Gruppe; ist ein graublaues, schon in kaltem Wasser leicht mit blauer Farbe lösliches Pulver. Natronlauge bewirkt in der wässerigen Lösung keine Veränderung, während Salzsäure darin einen blauen Niederschlag erzeugt. Mit konc. Schwefelsäure wird eine grünlichschwarze Lösung erhalten, die beim Zugiessen von Wasser eine violettrothe, dann rothe Farbe annimmt und schliesslich einen schmutzig-grauen Niederschlag ergiebt.

Färbt Baumwolle direkt unter Zusatz von Glaubersalz und Soda oder Seife zum Bade.

Acetylenblau 6 B, 3 B, B X, 3 R (Ges. f. chem. Industrie)[2]) färben Baumwolle direkt aus neutralem Bad in Gegenwart von Glaubersalz.

---

[1]) Rev. Mat. Col. **1898**, 419.
[2]) Rev. Mat. Col. **1899**, 249.

Lösen sich in kaltem Wasser mit blauer bezw. violetter Farbe. Salzsäure erzeugt in den wässerigen Lösungen Niederschläge von blauer bezw. röthlichblauer (3 R) Farbe. Natronlauge ist auf 6 B ohne Wirkung; die Lösung von 3 B wird röthlicher, diejenige von B X rothblau und diejenige von 3 R roth. Konc. Schwefelsäure giebt eine grünlichblaue (6 B) oder bläulichgrüne (3 B) oder blaue (B X und 3 R) Lösung.

Indigenblau BB, B, R (Ges. f. chem. Industrie)[1]) sind nach dem Typus

Paradiamin — Amidonaphtolsulfosäure-Kresidin
Paradiamin — Naphtolsulfosäure

zusammengesetzt und gleichen in ihrem Verhalten den Diaminogenfarbstoffen. Sie werden auf kochendem Bade mit Kochsalz oder Glaubersalz und wenig Seife oder Soda gefärbt. Die direkten Färbungen sind matt und bieten kein Interesse. Durch Diazotiren und Kuppeln mit β-Naphtol erhält man aber grünstichig- bis rothstichigblaue Töne. Sie stellen graue oder rothbraune (R) Pulver dar, die sich in kaltem Wasser mit blauer bezw. röthlichblauer (R) Farbe lösen. Natronlauge erzeugt blaue Niederschläge; die Lösung von R wird etwas röthlicher, zuletzt bildet sich ebenfalls ein bläulichrother Niederschlag. Salzsäure giebt violette Niederschläge. Konc. Schwefelsäure färbt blau, beim Verdünnen entstehen blaue Fällungen.

Direktindonblau R (Sandoz) ist ein blauschwarzes Pulver. Lösung in Wasser blauschwarz; Salzsäure giebt eine dunkelblaue Fällung; Natronlauge: violette Lösung; konc. H_2SO_4: blau, beim Verdünnen dunkelblaue Fällung.

Giebt mit 2 % Soda und 15 % Glaubersalz oder Kochsalz aus kochendem Bade auf ungebeizte Baumwolle graublaue bis indigoblaue Färbungen von guter Wasch- und Lichtechtheit; die Färbungen sind etwas rothstichiger als diejenigen von Diaminschwarz BH und lassen sich wie letztere auf der Faser durch Diazotirung und Entwickeln mit Phenolen und Aminen in vollkommen wasch- und gut lichtechte Dunkelblau und Schwarz überführen. Direktindonblau R eignet sich auch für Halbwolle- und Halbseidefärberei; hierbei wird die animalische Faser etwas rothstichiger gefärbt.

Melogenblau BH (Sandoz). Blauschwarzes Pulver, das sich in Wasser mit blauvioletter Farbe löst. Mit Salzsäure entsteht in der Lösung ein violetter Niederschlag. Natronlauge macht die Lösung violett.

H_2SO_4: Blau, beim Verdünnen blauvioletter Niederschlag. Melogenblau BH färbt aus neutralem oder schwach alkalischem Bade unter Zusatz von 20—30 % Kochsalz oder Glaubersalz auf ungebeizte Baum-

[1]) Rev. Mat. Col. 1899, 249.

wolle Indigoblau etwas grünstichiger als Diaminschwarz BH. Diese direkten Färbungen geben bei Diazotirung und nachheriger Entwicklung mit β-Naphtol bei 1—2% Farbstoff ein schönes Grau, bei Anwendung von 6% Melogenblau BH ein tiefes, ziemlich grünstichiges Schwarz, von vollkommener Wasch- und sehr guter Lichtechtheit. Ein etwas blaustichigeres, ebenso echtes Entwicklungsschwarz liefert eine Mischung von 90% Melogenblau BH und 10% Direktindonblau R.

Melogenblau BH auf der Faser diazotirt und mit Resorcin entwickelt, giebt andererseits gut waschechte dunkelgrüne Färbungen.

Chloraminblau 3 G und H W. Dunkel-bronzeglänzendes Pulver, in Wasser mit blauer Farbe löslich. Salzsäure und Natronlauge geben blaue Färbung.

H_2SO_4: Blau, beim Verdünnen violettblauer Niederschlag.

Die Marken 3 G und HW geben, wie Chloramingrün gefärbt, auf ungebeizter Baumwolle 3 G ein grünstichiges, HW mehr ein schwarzstichiges Blau und eignen sich vorzüglich zur Färberei gemischter Gewebe.

Azokorinth (Oehler) ist:

Tolidin — Amidophenolsulfosäure III
Tolidin — Azonaphtionsäure-Resorcin

Das Handelsprodukt stellt ein schwarzbraunes Pulver dar, das in Wasser mit braunrother Farbe löslich ist. Natronlauge macht die Lösung mehr violettroth; Salzsäure erzeugt einen röthlichbraunen Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure bildet sich eine violettblaue Lösung, die beim Verdünnen einen braunen Niederschlag giebt. Ungebeizte Baumwolle wird braunviolett gefärbt.

Diaminbronce (Cassella):

Benzidin — Salicylsäure
Benzidin — Amidonaphtoldisulfosäure H-m-Phenylendiamin.

Das Handelsprodukt ist ein schwarzes Pulver, das sich in heissem Wasser mit brauner Farbe auflöst. Natronlauge macht die Lösung heller, Salzsäure erzeugt einen braunen Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine braunviolette Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser ein dunkler Niederschlag präcipitirt wird.

Färbt ungebeizte Baumwolle braun.

Benzoolive (Bayer):

Benzidin — Salicylsäure
Benzidin — α-Naphtylamin-Amidonaphtoldisulfosäure H.

Ungebeizte Baumwolle wird in olivgrünen Tönen angefärbt. Das Handelsprodukt ist ein schwarzes, in Wasser mit dunkelgrüner Farbe lösliches Pulver. Natronlauge macht die Lösung braun, Salzsäure fällt den Farbstoff in schwarzgrünen Flocken. Mit konc. Schwefelsäure bildet

sich eine violette Lösung; beim Verdünnen entsteht ein grünschwarzer Niederschlag.

Hierher zu zählen sind wahrscheinlich auch:

Diphenylgelb (Geigy)[1]), ein hellrothbraunes Pulver; die Lösung in Wasser ist trübe und braungelb; mit Salzsäure entsteht eine dunklere Lösung, desgleichen mit Natronlauge. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine rothbraune Lösung.

Färbt Baumwolle direkt unter Zusatz von Glaubersalz aus kochendem Bade hellgelb. Durch Nachbehandlung mit Kaliumbichromat wird die Färbung alkaliecht.

Diphenylcitronin G (Geigy)[2]) stellt ein hellrothbraunes, in Wasser mit hellgelber Farbe lösliches Pulver dar. Die Lösung wird durch Natronlauge nicht verändert, durch Salzsäure aber etwas heller. In konc. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit rothbrauner Farbe.

Mekonggelb G (Durand):

Benzidin — Salicylsäure
Benzidin — Dioxydiphenylmethan
Benzidin — Salicylsäure

färbt Baumwolle im Seifenbade grünstichig gelb. Ist ein braunes, in Wasser mit gelblichbrauner Farbe lösliches Pulver. In der wässerigen Lösung erzeugt Salzsäure einen braunen Niederschlag; Natronlauge macht die Lösung röther. Konc. Schwefelsäure giebt eine violette Lösung, die auf Zusatz von Wasser sich durch Ausscheiden brauner Flocken trübt.

Aehnliche Farbstoffe liegen im Mekonggelb R und Azoorange R derselben Firma vor.

Chrombenzobraun 3 R (Bayer)[3]). Das Handelsprodukt ist ein graues Pulver, welches in Alkohol wenig, leicht dagegen in Wasser mit orangebrauner Farbe löslich ist. Salzsäure giebt in der wässerigen Lösung einen braunen, Natronlauge einen rothbraunen Niederschlag. In konc. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe; durch Verdünnen mit Wasser wird ein blauer Niederschlag gebildet.

Auf Zusatz von Zinnsalz und Salzsäure entsteht zuerst ein brauner Niederschlag, der allmählich violettschwarz wird und sich in der Säure auflöst.

Eignet sich zum Färben der ungebeizten Baumwolle. Durch Nachbehandlung mit Kaliumbichromat und Kupfervitriol entstehen sehr widerstandsfähige Färbungen.

Trisulfonbraun B (Sandoz). Graubraunes Pulver, das in

[1]) Rev. Mat. Col. 1898, 68.
[2]) Rev. Mat. Col. 1898, 68.
[3]) Rev. Mat. Col. 1898, 421.

Wasser mit kaffeebrauner Farbe löslich ist. Durch Salzsäure entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag. Natronlauge macht rothbraun.

H_2SO_4: Blauviolette Lösung, beim Verdünnen dunkelbrauner Niederschlag.

Trisulfonbraun B giebt mit 2% Soda und 15—20% Kochsalz gefärbt auf ungebeizter Baumwolle schön kaffeebraune Nüancen von guter Wasch- und Lichtechtheit, die durch Nachbehandlung in kochendem Bade mit 1% Bichromat und 2% Kupfersulfat noch wesentlich verbessert werden können.

Aus neutralem Bade wird Halbwolle und auch Halbseide ziemlich gleichmässig angefärbt, die animalische Faser etwas gelbstichiger.

Trisulfonbraun G und GG sind die zwei gelbstichigeren Marken mit im Uebrigen ähnlichen Reaktionen und derselben Verwendung.

Oxydiaminorange G und R (Cassella)[1]) stellen braunrothe Pulver dar, die sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem mit gelblichbrauner Farbe lösen. Salzsäure erzeugt einen orangebraunen, Natronlauge einen gelblichbraunen Niederschlag. Die Lösung in konc. Schwefelsäure zeigt eine orangebraune Farbe, die auf Zusatz von Wasser gelbbraun wird, indem schliesslich ein orangebrauner Niederschlag ausfällt.

Sind substantive Baumwollfarbstoffe, können aber auch auf Wolle und Seide gefärbt werden.

Diamingrün (Cassella). Zu dessen Darstellung wird p-Nitrodiazobenzol gekuppelt mit 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure H, die entstandene Verbindung sodann mit 1 Mol. Tetrazodiphenyl und letzteres Zwischenprodukt mit 1 Mol. Salicylsäure.

Das Handelsprodukt ist ein schwarzes Pulver, das in Alkohol und Wasser mit grüner Farbe löslich ist. Natronlauge macht gelber; Salzsäure erzeugt einen dunkel gefärbten Niederschlag; konc. Schwefelsäure bildet eine violette Lösung, aus der durch Wasser ein blauschwarzer Niederschlag gefällt wird. Färbt ungebeizte Baumwolle grün.

Ein ähnliches Produkt liegt im Kolumbiagrün der Berliner A. f. Anilinfabrikation, wahrscheinlich auch im Eboligrün (Leonhardt) und im

Benzodunkelgrün B (Bayer)[2]) vor; letzteres bildet ein grauschwarzes, schon in kaltem Wasser mit dunkelgrüner Farbe lösliches Pulver; ist in Alkohol mit blaugrüner Farbe löslich. Durch Natronlauge wird die Farbe der Lösung violettschwarz; Salzsäure erzeugt einen blauen, überschüssige Säure einen schwarzen Niederschlag. In konc.

---

[1]) Rev. Mat. Col. **1899**, 249.

[2]) Rev. Mat. Col. **1899**, 56.

Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe, beim Verdünnen entsteht ein schwarzer Niederschlag. Eine Mischung von Zinnchlorür und Salzsäure giebt einen blauen, dann schwarz werdenden Niederschlag, der sich beim Erwärmen unter Entfärbung langsam auflöst.

Baumwolle färbt sich in einem Bade mit 10—15 % Glaubersalz bei Kochhitze (1 Stunde) in dunkelgrünen Tönen. Kann mit Zinnsalz und Zinkstaub geätzt werden. Eignet sich auch gut zum Färben von Halbwolle aus neutralen, mit Glaubersalz versetzten Bädern. Kann auch für Seide und Wolle gebraucht werden.

Chloramingrün (Sandoz), ein dunkles, leicht bronzeglänzendes, in Wasser mit dunkelgrüner Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen violetten Niederschlag; Natronlauge macht schwarzgrün.

H_2SO_4: Violette Lösung, beim Verdünnen violetter Niederschlag. Chloramingrün B giebt aus neutralem oder schwach alkalischem Bade auf ungebeizte Baumwolle blaugrüne, erheblich lebhaftere Nüance als Diamingrün B und zeichnet sich vor letzterem Produkt auch durch grössere Alkaliechtheit vortheilhaft aus.

Aus neutralem Bade erhält man auf Halbseide und Halbwolle schön gleichmässige Färbungen; bei zu schnellem Anheizen fällt die animalische Faser etwas dunkler aus.

Hierher gehören wahrscheinlich auch die folgenden Farbstoffe.

Polyphenylschwarz (Geigy).

Direktiefschwarz G[1]) ist ein grauschwarzes Pulver, welches selbst in kaltem Wasser mit braunschwarzer Farbe löslich ist. Wird die wässerige Lösung mit Salzsäure versetzt, so entsteht ein violettschwarzer Niederschlag. Natronlauge giebt eine schmutzig-violettschwarze Fällung. In konc. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe, durch Wasserzusatz wird er in violettschwarzen Flocken gefällt.

Ist ein substantiver Farbstoff und zum Färben von Baumwolle, Halbwolle und Jute geeignet. Dem Färbebad setzt man 10 % Kochsalz (für Baumwolle) zu und kocht 1 Stunde; Halbwolle wird mit 15—20 % Kochsalz oder 20—25 % Glaubersalz $1\frac{1}{2}$—2 Stunden kochend gefärbt. Der Farbstoff kann auf der Faser diazotirt werden.

Direktiefschwarz B W (Bayer)[2]). Graues, schon in kaltem Wasser leicht mit violettschwarzer Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in dieser Lösung einen violettschwarzen, Natronlauge einen rothstichig blauen Niederschlag. Ist in konc. Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich; Zusatz von Wasser giebt einen röthlichblauen Niederschlag.

[1]) Rev. Mat. Col. 1899, 124.
[2]) Rev. Mat. Col. 1899, 125.

Baumwolle wird auf kochendem Bade unter Zusatz von 5—15 % Kochsalz violettschwarz gefärbt. Wird auch zum Färben von Leinen und namentlich von Jute empfohlen. Kann mit Zinnsalz und Zinkstaub geätzt werden. Eignet sich auch zum Grundiren für Anilinschwarz.

Direkttiefschwarz E (Bayer)[1]) ist ein schwarzbraunes Pulver, das sich in kaltem Wasser schwer, jedoch leicht in heissem Wasser mit braunschwarzer Farbe auflöst. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen violettschwarzen Niederschlag, währenddem Natronlauge die Farbe ins Blauschwarze zieht. Konc. Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wird der Farbstoff gefällt.

Wird auf Baumwolle unter Zusatz von Kochsalz zum Bade gefärbt.

Direktblauschwarz 2 B (Bayer)[2]). Braunschwarzes Pulver, das in kaltem Wasser wenig, in heissem dagegen leicht mit blauschwarzer Farbe löslich ist. Durch Natronlauge und durch Salzsäure werden in der wässerigen Lösung blaue Niederschläge erzeugt. Konc. Schwefelsäure giebt eine blaue Lösung, die beim Verdünnen durch Wasser getrübt wird.

Ungebeizte Baumwolle wird in Gegenwart von Glaubersalz und etwas Soda in schwarzblauen Tönen von grosser Lebhaftigkeit angefärbt.

Plutoschwarz (Bayer).

Karbidschwarz B O (Ges. f. chem. Ind.)[3]) ist ein in Alkohol unlösliches, dagegen in kaltem und namentlich in heissem Wasser mit violettschwarzer Farbe lösliches, graues Pulver. Salzsäure giebt einen violettschwarzen Niederschlag, Natronlauge eine bläulichrothe Lösung. Mit konc. Schwefelsäure bildet sich eine blaue Lösung, aus der beim Verdünnen ein blauschwarzer Niederschlag ausfällt. Zinnsalz und Salzsäure geben einen blauschwarzen Niederschlag, der sich allmählich in der Säure unter Entfärbung auflöst.

Baumwolle wird in Gegenwart von Kochsalz blauschwarz angefärbt. Die Färbungen sind wenig echt.

Karbidschwarz R I scheint etwas bessere Eigenschaften zu besitzen.

Ebenschwarz (Ges. f. chem. Ind.)[4]) besteht aus einem Gemisch eines schwarzbraunen und geringer Mengen eines blauen Farbstoffes, das in Alkohol unlöslich, dagegen schon in kaltem Wasser mit schwarzblauer Farbe löslich ist. Durch Salzsäure wird ein blauer, durch

---

[1]) Rev. Mat. Col. **1898**, 418.
[2]) Rev. Mat. Col. **1899**, 248.
[3]) Rev. Mat. Col. **1899**, 57.
[4]) Rev. Mat. Col. **1899**, 56.

Natronlauge ein schwarzblauer Niederschlag erzeugt. Mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung, aus welcher beim Verdünnen mit Wasser der Farbstoff in blauen Flocken gefällt wird. Eine Mischung von Zinnsalz und Salzsäure erzeugt zuerst einen blauen Niederschlag, der sich aber bald unter Entfärbung auflöst.

Soll zum Färben von Baumwolle und Halbwolle dienen. Aus einem Bade von Soda und Glaubersalz erhält man auf erstere grünschwarze Töne; die Färbungen sind diazotirbar.

Dunkelblau 3B (Bayer)[1]) stellt ein grauschwarzes Pulver dar, das sich schon in kaltem Wasser mit violettschwarzer Farbe auflöst. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen blauschwarzen, Natronlauge einen violettschwarzen Niederschlag. Mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung, in welcher beim Verdünnen mit Wasser ein blauer Niederschlag auftritt.

Färbt Baumwolle direkt in einem Bade mit 10% Glaubersalz und 1% Soda und giebt namentlich beim Diazotiren auf der Faser und Kombiniren mit β-Naphtol u. s. w. waschechte Färbungen.

Diazoblau 3R (Bayer)[2]) ist ein substantiver Baumwollfarbstoff, dessen direkte Färbungen jedoch keinen Werth haben. Dagegen liefert er durch Diazotiren auf der Faser und Kuppeln mit β-Naphtol ein rothstichiges, sehr reines Blau, das namentlich in Verbindung mit Diazoindigoblau B zur Erzeugung indigoähnlicher Nüancen geeignet ist. Gefärbt wird mit Kochsalz.

Das Handelsprodukt ist ein dunkelbraunes Pulver, das in Wasser mit röthlichblauer Farbe löslich ist. Salzsäure giebt in der wässerigen Lösung eine blaue Fällung; Natronlauge färbt die Lösung gelblichroth. In konc. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe; beim Verdünnen mit Wasser bildet sich ein blauer Niederschlag.

Columbiaschwarz FF extra (Aktiengesellschaft Berlin)[3]) ist ein braunschwarzes Pulver, das in Wasser mit violettschwarzer Farbe, in Alkohol unlöslich ist. Natronlauge und Salzsäure erzeugen in der wässerigen Lösung violette Niederschläge. Konc. Schwefelsäure giebt eine blaue Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser durch das Auftreten eines violetten Niederschlages getrübt wird. Zinnsalz und Salzsäure erzeugen einen violetten Niederschlag, der sich in der Kälte langsam unter Entfärbung auflöst.

Färbt Baumwolle mit Glaubersalz und Soda in der Siedehitze blauschwarz.

---

[1]) Rev. Mat. Col. 1899, 124.
[2]) Rev. Mat. Col. 1899, 419.
[3]) Rev. Mat. Col. 1899, 284.

Hier anzuschliessen sind einige Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Diazo- und Tetrazoverbindungen auf Phenylen- resp. Toluylendiamin und deren Sulfosäuren entstehen, und welche ungebeizte Baumwolle braun färben:

Toluylenbraun, Benzobraun G, Katechubraun, Benzodunkelbraun, Benzoschwarzbraun, Direktbraun T, Diaminkatechin, Pegubraun, Lederbraun u. a. m.

Azofarbstoffe, welche sich für das sog. „Zweibadverfahren" eignen.

Bei diesem Verfahren werden die auf der Faser fixirten Farbstoffe mit Diazolösungen gekuppelt. Die erste Färbung geschieht wie üblich mit Glaubersalz und Soda u. s. w. Darauf zieht man die Waare bei gewöhnlicher Temperatur ca. $^1/_2$ Stunde durch ein Diazobad (in der Regel p-Nitrodiazobenzolchlorid). Dadurch erhält man besonders licht- und waschechte, meist auch sattere Färbungen.

An Farbstoffen, welche sich zu solchen Zwecken eignen, sind zu nennen: Primulin, Chloraminorange, Benzobraun, Toluylenorange, Direktschwarz, Plutoschwarz, Chicagoblau, Chrysamin, Congobraun, Columbiabraun, Chromanilbraun R und 2 G, Sambesischwarz D R, O, Columbiaschwarz u. a. m.

Von mehreren Firmen werden besondere Marken in den Handel gebracht, z. B.

Diaminnitrazolbraun G, B, RD, BD (Cassella). Die Marken R D und B D können auch ohne nachheriges Kuppeln gebraucht werden.

Benzonitrolbraun G (Bayer)[1]). Das Handelsprodukt ist ein braunes Pulver, das in Alkohol wenig, in heissem Wasser mit orangebrauner Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen blaurothen, Natronlauge einen orangerothen Niederschlag. In konc. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser bildet sich ein blauschwarzer Niederschlag.

Färbt ungebeizte Baumwolle direkt, doch bieten diese Färbungen kein praktisches Interesse.

Behandelt man dieselben jedoch in einem Bade von p-Nitrodiazobenzol, so wird deren Echtheit bedeutend gehoben.

Benzonitrolbraun 2 R (Bayer)[1]) ist ein analoger Farbstoff, der ebenfalls zum Kuppeln mit p-Nitrodiazobenzol auf der Faser bestimmt ist.

Findet sich im Handel in Form eines bronzeglänzenden, braunen

[1]) Rev. Mat. Col. **1898**, 460.

Pulvers, das in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem Wasser mit orangebrauner Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen braunen, Natronlauge einen orangebraunen Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine bläulichrothe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser einen blauen Niederschlag giebt, der durch einen Ueberschuss von Wasser schliesslich eine rothbraune Farbe annimmt.

Benzonitroldunkelbraun N (Bayer).

Benzonitrolbraun 5 B (Bayer)[1]). Das Handelsprodukt ist ein braunes, in warmem Wasser leicht mit gelblichbrauner Farbe lösliches Pulver. In der wässerigen Lösung erzeugt Salzsäure einen gelblichbraunen Niederschlag. Natronlauge macht die Lösung mehr orangegelb. Konc. Schwefelsäure giebt eine blaue Lösung, aus der durch Wasser ein braunschwarzer Niederschlag gefällt wird. Zinnsalz und Salzsäure geben zuerst einen gelbbraunen Niederschlag, der sich allmählich löst; beim Sieden wird die Lösung entfärbt. In Alkohol wenig mit bräunlichgelber Farbe löslich.

Wird mit Soda und Glaubersalz gefärbt. Durch Nachbehandlung mit Kaliumbichromat und Kupfervitriol wird die Echtheit bedeutend erhöht.

Hierher zu zählen ist auch ***Diamilschwarz PR,*** (Höchst), identisch mit ***Kubaschwarz R*** (Petersen).

8. Azoxystilbenfarbstoffe.

Zu den Azofarbstoffen können auch die Azooxystilbensulfosäure und deren Abkömmlinge gezählt werden.

Sonnengelb, Curcumin S. u. a m. bilden sich beim Erwärmen von p-Nitrotoluolsulfosäure mit Natronlauge. Die Handelsprodukte stellen braune Pulver dar, die in Alkohol unlöslich sind, sich aber in Wasser leicht mit rothgelber Farbe auflösen. In der wässerigen Lösung erzeugen Salzsäure und Natronlauge braungelbe Niederschläge. Konc. Schwefelsäure löst die Farbstoffe mit rothvioletter bezw. rother Färbung; beim Verdünnen wird der Farbstoff präcipitirt.

Färben ungebeizte Baumwolle in Gegenwart von Kochsalz, Seide und Wolle aus saurem Bade in goldgelben Nüancen.

Aehnliche Farbstoffe liegen vor in Direktgelb G und 2R (Kalle), Chicagoorange G und K R (Geigy) Arnicagelb (Geigy), den Mikadofarben (Leonhardt) (Mikadoorange, Mikadogelb, Mikadobraun) und wahrscheinlich auch im Direktgelb R (Bayer)[2]).

---

[1]) Rev. Mat. Col. 1898, 421.

[2]) Rev. G. Mat. Col. 1898, 458.

III. Thiazolfarbstoffe.

Durch Erhitzen von Paratoluidin und seinen Homologen, z. B. dem unsymmetrischen Metaxylidin, entstehen Thiazolderivate (Dehydrothioparatoluidin, Dehydrothio-m-xylidin, Primulin und Homologe), die entweder in Form von Sulfosäuren direkt als Farbstoffe gebraucht, oder als Ausgangsmaterialien für die Gewinnung von theilweise recht werthvollen Farbstoffen benutzt werden.

Primulin (Thiochromogen, Polychromin, Aureolin, Sulphin u. s. w.) bildet sich beim Erhitzen von p-Toluidin und viel Schwefel auf höhere Temperatur und nachheriges Sulfiren der entstandenen Primulinbase. Das Handelsprodukt ist das Natriumsalz und stellt ein schmutziggelbes Pulver dar, welches in Wasser mit hellgelber Farbe löslich ist. Natronlauge bewirkt in der wässerigen Lösung keine Veränderung; Salzsäure erzeugt einen gelbenNiederschlag. Konc. Schwefelsäure giebt eine gelbe, fluorescirende Lösung, aus der durch Wasser ein grüner Niederschlag gefällt wird. Färbt ungebeizte Baumwolle gelb.

Das Primulin wird als gelber Farbstoff benutzt; man macht aber, gestützt auf seine Eigenschaften, noch eine andere Anwendung. Der auf der Baumwolle fixirte Körper lässt sich durch Behandlung mit salpetriger Säure in eine Diazoverbindung verwandeln, und durch Einwirkung alkalischer Lösungen von Phenolen werden daraus die verschiedensten Farbennüancen direkt auf der Faser erzeugt.

Mit β-Naphtol entsteht das Primulinroth.

Chromin G (Kalle), lässt sich nicht diazotiren. Das Handelsprodukt ist ein braunes Pulver, welches sich in heissem Wasser mit braungelber Farbe löst. Salzsäure und Natronlauge fällen den Farbstoff in bräunlichen bezw. grüngelben Flocken. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine gelbe, fluorescirende Lösung, aus der durch Wasser braune Flocken gefällt werden.

Färbt Baumwolle und Halbseide aus alkalischem Bade.

Thioflavin T (Cassella). Behandelt man Dehydrothiotoluidin mit Chlormethyl oder Holzgeist und Salzsäure, so werden zunächst die Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Methylgruppen ersetzt, schliesslich aber entsteht eine quartiäre Ammoniumverbindung. Das Chlorid derselben ist ein schön gelber wasserlöslicher Farbstoff, welcher unter dem Namen „Thioflavin“ in den Handel kommt.

Das Thioflavin fixirt sich nach Art der basischen Farbstoffe auf tannirter Baumwolle und erzeugt ein dem Auramin ähnliches grünstichiges Gelb.

Seide wird aus gebrochenem Bastseifenbade grünstichig gelb gefärbt.

Das Handelsprodukt ist ein gelbes, krystallinisches Pulver, das in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe löslich ist. Die alkoholische Lösung zeigt grüne Fluorescenz. Salzsäure und Natronlauge verändern die Lösung nicht. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine farblose Lösung, die beim Verdünnen gelb wird.

Thioflavin S ist das Natriumsalz einer Sulfosäure methylirter Primulinbasen und stellt ein gelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver dar. Die alkoholische Lösung fluorescirt grün. In der gelben wässerigen Lösung erzeugt Salzsäure einen orangegelben Niederschlag; Natronlauge ist ohne Einwirkung. Konc. Schwefelsäure giebt eine braune Lösung; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein orangegelber Niederschlag. Färbt ungebeizte Baumwolle grünlichgelb.

Chloramingelb M (Bayer) entsteht durch Oxydation von Dehydrothiotoluidinsulfosäure in alkalischer Lösung mit Chlorkalk, Bleisuperoxyd u. s. w. und färbt Wolle und ungebeizte Baumwolle in sehr echten, gelben Tönen.

Das Handelsprodukt ist ein gelbbraunes Pulver, das sich in Wasser mit gelber Farbe löst. Mit Salzsäure und Natronlauge entstehen orangegelbe Fällungen. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine rothe Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser ein brauner Niederschlag gefällt wird.

Oxyphenin (Clayton), ***Chloraminorange*** (Bayer) und ***Chloraminbraun*** sind ähnliche Farbstoffe.

Chloramingelb GG (Bayer)[1]). Orangebraunes Pulver, das sich in Wasser mit gelber Farbe löst. Salzsäure und Natronlauge erzeugen in der wässerigen Lösung einen braungelben Niederschlag. In konc. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit braungelber Farbe und fällt beim Verdünnen als röthlich gelber Niederschlag aus.

Färbt Baumwolle aus kochsalzhaltigem Bad in grünstichiggelben Tönen.

Mimosa (Geigy) ist das Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf diazotirtes Primulin. Das Handelsprodukt ist ein bräunlichgelbes Pulver, das sich in Wasser mit gelber Farbe löst. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen orangegelben, Natronlauge einen orangerothen Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure bildet sich eine gelbe Lösung. Ungebeizte Baumwolle wird gelb gefärbt.

Thiazolgelb (Bayer) oder ***Claytongelb*** (Clayton) entsteht durch Einwirkung von Dehydrothiotoluidinsulfosäure auf die Diazoverbindung derselben Säure. Stellt ein gelbes, in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe lösliches Pulver dar. Salzsäure und Natronlauge er-

---

[1]) Rev. Génér. Mat. Col. **1900**, 8.

zeugen in der wässerigen Lösung einen röthlichgelben Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine braungelbe Lösung. Färbt ungebeizte Baumwolle im Seifenbade gelb.

Oriolgelb (Geigy), aus diazotirtem Primulin und Salicylsäure, ist ein rothes Pulver, das in Wasser mit orangerother Farbe löslich ist. Salzsäure und Natronlauge erzeugen in der wässerigen Lösung gelbe bezw. orangegelbe Niederschläge. Konc. Schwefelsäure giebt eine rothe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser durch das Auftreten bräunlichgelber Flocken getrübt wird. — Die gleiche Verbindung liegt vor in den Marken ***Baumwollgelb R*** (B. A. S. F.), ***Alkaligelb*** (Dahl).

Wird zur Kuppelung m-Phenylendiamin anstatt Salicylsäure angewandt, so entsteht Alkalibraun R, welches ungebeizte Baumwolle braun färbt und gegen Reagentien ein ähnliches Verhalten zeigt wie Oriolgelb. Hierher gehören auch Terracotta F (Geigy), Baumwollorange R (Badische), Diaminechtgelb A (Cassella).

Thiaminge lb (Brooke, Simpson) ist das Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Primulin.

Nitrophenin entsteht durch Kuppeln von p-Diazonitrobenzol und Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure und färbt ungebeizte Baumwolle grünstichig gelb. Das Handelsprodukt ist ein braunes Pulver, das sich in Wasser mit röthlichgelber Farbe löst. Salzsäure giebt einen gelben Niederschlag; Natronlauge macht die Lösung violett. Mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht eine gelbe Lösung; beim Verdünnen mit Wasser bildet sich ein gelber Niederschlag.

Curcupheningelb (Clayton)[1]), ein braunrothes Pulver, das in Wasser mit orangegelber, in Alkohol mit violetter Farbe löslich ist. Salzsäure macht die Farbe der wässerigen Lösung braun; Natronlauge erzeugt einen flockigen Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure entsteht ein rothbraune Lösung.

Färbt ungebeizte Baumwolle im Kochsalzbade. Verwandte Farbstoffe liegen vor im Chloropheninorange R und 2 R[1]).

Dianilgelb G, 3 G und R[2]) (Höchster Farbwerke) sind substantive Monoazofarbstoffe, welche wahrscheinlich aus Primulin oder Dehydrothiotoluidin und einem β-Diketon hergestellt sind. Die Marke G giebt ein grünstichigeres Gelb als das Chrysophenin, 3 G ist sehr grünstichig. Die Baumwolle wird in Gegenwart von Kochsalz oder Glaubersalz gefärbt.

Marke G ist ein braunes Pulver, das in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht mit gelbbrauner Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt

---

[1]) Rev. G. Mat. Col. **1897**, 81.

[2]) Rev. des Mat. Col. **1899**, 197.

in der wässerigen Lösung einen orangen, Natronlauge einen violettrothen Niederschlag. Mit Zinnsalz und Salzsäure bildet sich ein orangegelber, in der Wärme sich lösender Niederschlag. Konc. Schwefelsäure giebt eine gelbe Lösung, durch Verdünnen mit Wasser entsteht ein gelber Niederschlag. Ist in Alkohol wenig mit gelber Farbe löslich.

Marke 3 G. Schmutziggelbes Pulver, das sich schon in kaltem Wasser auflöst. Salzsäure giebt einen orangen, Natronlauge einen orangegelben Niederschlag. Verhält sich gegen Zinnsalz und Salzsäure und gegen konc. Schwefelsäure wie die Marke G. Ist in Alkohol unlöslich.

Marke R ist ein orangegelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver, das ähnliche Reaktionen zeigt wie die beiden vorangehenden Farbstoffe.

Erika B (Aktiengesellschaft Berlin) entsteht aus diazotirtem Dehydrothio-m-xylidin und α-Naphtol-ε-disulfosäure und bildet ein rothbraunes, in Wasser und Alkohol mit rother Farbe lösliches Pulver. In der wässerigen Lösung erzeugt Salzsäure einen rothen, Natronlauge einen blaustichigrothen Niederschlag. Mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht eine rothe Lösung; beim Verdünnen tritt ein rother Niederschlag auf. Färbt auf ungebeizte Baumwolle ein sehr schönes Rosa. Hierher zu zählen sind wahrscheinlich auch Salmroth, Eminroth, Erika 2 G N, 4 GN der gleichen Firma[1]); ferner Geranin B B und G, Brillantgeranin B, 3 B (Bayer); Titanrosa (Holliday; aus diazotirtem Dehydrothiotoluidin und β-Naphtolsulfosäure S); Patent-Atlasroth (Brooke, Simpson); Erika G (Levinstein; aus diazotirtem Dehydrothio-m-xylidin und β-Naphtol-γ-disulfosäure); Clayton-Tuchroth (aus diazotirter Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure und β-Naphtol); Thiazinroth G und R; Thiazinbraun G und R; (Badische).

IV. Pyrazolonfarbstoffe.

Tartrazin ist der einzige, hierher zu zählende Farbstoff, welcher technische Bedeutung erlangt hat. Er entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. Dioxyweinsäure auf 2 Mol. p-Phenylhydrazinmonosulfosäure und stellt ein orangefarbiges Pulver dar, welches in Wasser leicht mit goldgelber Farbe löslich ist. Durch Natronlauge wird die Färbung dunkler; Salzsäure bewirkt keine Veränderung. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine gelbe Lösung.

Färbt Wolle und Seide aus saurem Bade gelb. Die Wollfärbungen zeichnen sich durch grosse Echtheit aus.

Ein dem Tartrazin ähnlicher Farbstoff, dessen Zusammensetzung nicht bekannt ist, wird neuerdings als ***Flavazin S*** (Höchst)[2]) in den

[1]) Paul, Zeitschr. f. angew. Chem. **1896**, 679.

[2]) Red. Génér. Mat. Col. **1900**, 93.

Handel eingeführt, und wird, wie dieses, auf Wolle aus einem mit Weinsteinersatz versetzten Bade gefärbt. Egalisirt besser als Tartrazin.

Ist ein orangegelbes, in Wasser lösliches Pulver. Salzsäure und Natriumhydroxydlösung erzeugen in der wässerigen Lösung orangefarbige Niederschläge. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine gelbbraune Lösung, aus der beim Verdünnen der Farbstoff in gelben Flocken gefällt wird.

Hierher gehört wahrscheinlich auch das Oehler'sche ***Hydrazingelb O,*** das etwas grünstichiger färbt als Tartrazin.

V. Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe.

1. Diphenylmethanfarbstoffe.

Auramin ist ein gelber, basischer Farbstoff, der auf tannirte Baumwolle in rein gelben Tönen färbt und auch zum Färben von Leder und Papier gebraucht werden kann. Das Handelsprodukt, das Chlorhydrat einer farblosen Base, ist ein gelbes Pulver, das sich in warmem Wasser mit hellgelber Farbe auflöst. Salzsäure macht die Lösung dunkelgelb; beim Kochen mit Säuren wird der Farbstoff in Ammoniak und Tetramethyldiamidobenzophenon gespalten. Natronlauge erzeugt in der wässerigen Lösung einen weissen Niederschlag, der in Aether löslich ist. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine farblose Lösung, die beim Verdünnen gelb wird.

Auramin G färbt tannirte Baumwolle beträchtlich grünstichiger als das gewöhnliche Auramin, dem es übrigens im Verhalten gegen Reagentien gleicht. Es entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von Dimethyldiamido-di-o-tolylmethan, Schwefel, Kochsalz und Salmiak im Ammoniakstrom.

Beim Erhitzen mit Säuren tritt Spaltung ein in Ammoniak und Dimethyldiamido-di-o-tolylketon. Unter der Bezeichnung Arnikanin kommt Phenylauramin in den Handel, das seiner geringen Löslichkeit in Wasser wegen nur ganz selten gebraucht wird. Es färbt tannirte Baumwolle schön braun.

Pyronin G bildet sich durch Oxydation von Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd. Das Handelsprodukt löst sich in Wasser und Alkohol mit rother Farbe. Die stark fluorescirende, wässerige Lösung wird durch Salzsäure heller. Natronlauge erzeugt einen rothen Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure bildet sich eine gelbrothe Lösung, die beim Verdünnen röther wird. Dient zum Färben von Baumwolle, Wolle und Seide. Das entsprechende Aethylderivat liegt im Pyronin B vor, das blaustichigere Färbungen erzeugt, im Uebrigen der Marke G ähnlich ist. Durch vorsichtige Oxydation von Pyronin B entsteht Akridinroth.

a. Triphenylmethanfarbstoffe.

Malachitgrün (Bittermandelölgrün, Viktoriagrün, Solidgrün o, Diamantgrün u. s. w.).

Darstellung. Durch Erhitzen von Bittermandelöl mit Chlorzink und Dimethylanilin wird die dem Grün entsprechende Leukobase, das Tetramethyldiamidotriphenylmethan, dargestellt und diese durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in den Farbstoff übergeführt.

Die farblose Base bildet, analog dem Rosanilin, mit Säuren unter Wasserabspaltung gefärbte Salze.

Von den Salzen zeichnen sich besonders das Chlorzinkdoppelsalz und das Oxalat durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Das Handelsprodukt stellt meist grosse, metallisch grünglänzende Blättchen (Oxalat) oder gelbe prismatische Krystalle (Zinkdoppelsalz) dar. Die Salze lösen sich leicht in Wasser und Alkohol mit prachtvoll grüner Farbe. — Alkalilauge fällt daraus sofort, Natriumkarbonat und Ammoniak langsam die farblose Base. Starke Mineralsäuren führen die Farbe durch Gelbgrün schliesslich in ein schmutziges Gelbbraun über. Die aus den Salzen abgeschiedene Base löst sich anfangs ziemlich farblos in verdünnten Säuren. Erst beim Erwärmen tritt die Farbstoffbildung ein. Durch Reduktion wird der Farbstoff in die entsprechende Leukobase übergeführt. Das Malachitgrün unterscheidet sich von dem sonst sehr ähnlichen Methylgrün dadurch, dass seine Farbe nicht wie bei diesem durch Erhitzen in Violett übergeht. Man kann durch diese Eigenschaft auch die Produkte auf gefärbten Stoffen leicht von einander unterscheiden. Das Malachitgrün ist ein schöner, sehr starker Farbstoff. Es färbt sich auf Wolle direkt, auf Baumwolle mit Hülfe von Tanninbeize.

Brillantgrün (Malachitgrün G, Diamantgrün G, Aethylgrün).

Dieser Farbstoff ist in chemischer Hinsicht von dem vorigen dadurch unterschieden, dass er statt der Methylgruppen Aethylgruppen enthält. Man erhält ihn durch Einwirkung von Diäthylanilin auf Benzaldehyd und Oxydation der entstandenen Leukobase.

Das Brillantgrün kommt meistens in Form seines krystallisirten Sulfats in den Handel und unterscheidet sich vom Malachitgrün durch eine gelblichere Nüance.

Neusolidgrün 2 B und 3 B werden aus Dichlorbenzaldehyd bezw. einem Gemisch von Mono- und Dichlorbenzaldehyd und Dimethylanilin erhalten. Lösen sich in heissem Wasser mit grünblauer Farbe, beim Erkalten gestehen die Lösungen gallertartig. Färben blaustichiger als Malachitgrün.

Aus Dichlorbenzaldehyd und Monomethyl-o-Toluidin bildet sich

das Firnblau, welches sich durch die Reinheit seiner Färbungen auf Seide auszeichnet.

Lichtgrün S F gelblich. Dieser Farbstoff unterscheidet sich von den vorhergehenden wesentlich dadurch, dass er eine Sulfosäure ist und nach Art der Säurefarbstoffe im sauren Bade anfärbt.

Man stellt durch Einwirkung von Benzyläthylanilin auf Benzaldehyd das entsprechende Diäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan dar. Dieses wird durch Behandlung mit Schwefelsäure in eine Sulfosäure übergeführt und letztere zum Farbstoff oxydirt.

Die Nüance ist ein gelbstichiges Grün.

Das Handelsprodukt ist ein hellgrünes, in Wasser und Alkohol mit grüner Farbe lösliches Pulver. Durch Salzsäure wird die wässerige Lösung gelbbraun; Natronlauge entfärbt und trübt die Lösung. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine gelbe Lösung, die beim Verdünnen grün wird. Diesem ähnlich ist Lichtgrün S F bläulich, das sich vom Methylbenzylanilin ableitet und etwas blaustichigere Nüancen liefert.

Durch Kondensation von Benzaldehyd mit Aethylbenzylanilinsulfosäure und Oxydation der erhaltenen Leukoverbindung bildet sich das ***Guineagrün B.***

Guineagrün B V ist ein Derivat des m-Nitrobenzaldehyds.

Patentblau V (Höchst)[1]) leitet sich, wie alle Patentblaumarken, vom m-Oxybenzaldehyd ab. Das Handelsprodukt ist das saure Calcium- oder Natriumsalz der m-Oxytetraäthyldiamidotriphenylkarbinoldisulfosäure und stellt ein braunrothes, in Wasser mit blauer Farbe lösliches Pulver dar. Durch Salzsäure tritt zunächst grüne, dann gelbe Färbung auf. Natronlauge verändert die Lösung nicht. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine gelbliche Lösung, die beim Verdünnen gelb, dann grün wird.

Wolle wird aus saurem Bade grünstichigblau gefärbt. Die Färbungen zeichnen sich durch Alkaliechtheit aus. Ein ähnlicher Farbstoff ist ***Patentblau A***, das Calciumsalz der m-Oxydiäthyldibenzyldiamidotriphenylkarbinoldisulfosäure. Durch Oxydation mit geeigneten Agentien geht Patentblau V in einen licht- und alkaliechteren Farbstoff, das ***Cyanin B*** über, welches Wolle in indigoblauen Tönen anfärbt.

Hierher zu zählen sind wahrscheinlich auch die folgenden Farbstoffe.

Neupatentblau B (Bayer)[2]) ist ein blaugraues Pulver, das sich schon in kaltem Wasser mit grünblauer Farbe auflöst. In Alkohol ist der

---

[1]) Siehe auch: Ann. **1897**, 377. Bd. 294.

[2]) Rev. Mat. Col. **1898**, 421.

Farbstoff wenig löslich. Salzsäure macht die wässerige Lösung grünlichgelb; Natronlauge erzeugt einen blauen Niederschlag. Konc. Schwefelsäure giebt eine gelbe Lösung, die beim Verdünnen orangegelb und dann grünlichgelb wird. Egalisirt vorzüglich.

Neupatentblau 4B[1]) (Bayer) stellt ein rothstichigblaues Pulver dar, das sich in Wasser mit blauer Farbe auflöst. Die wässerige Lösung wird durch Salzsäurezusatz gelb; Natronlauge erzeugt einen braunen Niederschlag. Konc. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe; beim Verdünnen wird sie grünlichgelb. Ist in Alkohol wenig löslich.

Cyanol extra (Cassella) bildet sich durch Kondensation von m-Oxybenzaldehyd und 2 Mol. Monoäthyl-o-Toluidin, Sulfiren der Leukobase und Oxydiren der entstandenen Disulfosäure. Färbt Wolle in saurem Bade blau. Das Handelsprodukt ist ein dunkelblaues Pulver, das in Wasser mit blauer Farbe löslich ist; durch Salzsäure wird die Lösung zuerst grün, dann gelb; mit Natronlauge entsteht beim Erwärmen eine rothe Lösung. Konc. Schwefelsäure giebt eine gelbe Lösung, die beim Verdünnen grün, dann blau wird. Ein ohne Zweifel hierherzuzählender Farbstoff ist ***Cyanol FF,*** der Wolle und Seide aus saurem Bade reiner färbt als die vorige Marke[2]).

Cyanolgrün B (Cassella)[3]) ist ein blaugrünes, in Wasser mit blaugrüner Farbe lösliches Pulver. Natronlauge verändert die Farbe der wässerigen Lösung nicht, während sie durch Salzsäure braungelb wird. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine braungelbe Lösung, die beim Verdünnen zuerst rothbraun, dann braungelb wird. Färbt Wolle aus einem mit Schwefelsäure und Glaubersalz versetzten Bade in blaustichig grünen Tönen.

Erioglaucin (Geigy) wird dargestellt aus Benzaldehyd-o-sulfosäure und 2 Mol. Aethylbenzylanilinsulfosäure und ist das Ammoniaksalz des Anhydrids des Diäthyl-dibenzyl-diamidotriphenyl-karbinol-di-p-mono-o-trisulfosäure.

Färbt Seide und Wolle aus saurem Bade in blaugrünen, alkaliechten Tönen und zieht gut aus.

Setocyanin (Geigy)[4]) ist ein blaugraues, in Wasser mit grünlichblauer Farbe lösliches Pulver. Beim Erkalten gelatiniren die Lösungen, Zusatz von Salzsäure macht die Lösung gelblich grün, im Ueberschuss braungelb. Natronlauge erzeugt einen braungelben Niederschlag, der in Aether mit gelber Farbe löslich ist. Mit konc. Schwefelsäure

---

[1]) Rev. Mat. Col. **1898**, 421.
[2]) Journ. Soc. Dy. and Color. **1899**. Juni.
[3]) Rev. Génér. Mat. Col. **1900**, 463.
[4]) Rev. G. Mat. Color. **1899**, 173.

entsteht eine braungelbe Lösung, deren Färbung beim Verdünnen mit Wasser in gelblichgrün umschlägt.

Ist ein Derivat des o-Chlorbenzaldehyds und färbt Seide aus saurem Bade in etwas weniger grünstichigen Nüancen als Bleu-glacier.

Setoglaucin (Geigy)[1]), ein blaugraues in Wasser mit grünblauer Farbe lösliches Pulver, färbt Seide aus saurem Bad sehr rein blaugrün. Die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure gelblichgrün, durch einen Ueberschuss braungelb. Natronlauge bewirkt in der Kälte einen blauen Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine braungelbe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser gelblichgrün wird.

Echtgrün extra bläulich (Bayer) ist ein blaugrünes, krystallinisches Pulver, das in Wasser und Alkohol mit grünlichblauer Farbe löslich ist. Salzsäure macht die Lösung gelb, Natronlauge entfärbt beim Erwärmen. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine gelbrothe Lösung, die beim starken Verdünnen grünstichblaue Färbung annimmt.

Chromgrün (Bayer) entsteht durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Benzoësäure und darauf folgender Oxydation. Das Handelsprodukt ist ein braunes, in Wasser und Alkohol mit grünblauer Farbe lösliches Pulver. Salzsäure macht die Lösung gelb, Natronlauge entfärbt. Konc. Schwefelsäure bildet eine orangegelbe Lösung. Färbt mit Chrom angesottene Wolle grün.

Chromviolett (Bayer) entsteht wie Chromgrün, nur verwendet man Salicylsäure an Stelle von Benzoësäure. Das Handelsprodukt stellt eine schwarze, in Wasser unlösliche Paste dar. Mit Salzsäure entsteht eine rothbraune Lösung, mit Natronlauge eine violettrothe Lösung nebst dunklem Niederschlag. Konc. Schwefelsäure giebt eine gelblichbraune Lösung, die beim Verdünnen rothbraun wird. Chromgebeizte Wolle wird violett angefärbt.

Ketonblau G, R und 4 B N (Höchst) entstehen durch Kondensation von m-Methoxybenzoësäure mit tertiären Aminen und Phosphoroxychlorid.

Azogrün ist ein Azofarbstoff, der chromgebeizte Wolle grün anfärbt. Er entsteht durch Diazotiren von m-Amidotetramethyl-p-Diamidotriphenylmethan, Kombiniren mit Salicylsäure und Oxydiren. Das Handelsprodukt ist eine grüne, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Paste. Salzsäure färbt braunroth; beim Erwärmen mit Natronlauge tritt Lösung ein. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine braunrothe Lösung, die sich beim Verdünnen durch Ausscheiden von bräunlichen Flocken trübt.

Rosanilin (Triamidotoluyldiphenylkarbinol). Das Rosanilin bildet

---

[1]) Rev. G. Mat. Color. **1899**, 173.

im reinen Zustande farblose, an der Luft sich röthende Blättchen. Gegen Säuren verhält es sich wie eine ziemlich starke Base und bildet unter Wasserabspaltung mit denselben zwei Reihen von Salzen. Die Salze mit einem Molekül Säure zeichnen sich durch ihren Farbstoffcharakter aus und sind vor Allem von Wichtigkeit. Sie besitzen eine grosse Krystallisationsfähigkeit, ihre Lösungen sind schön roth und zeigen ein sehr bedeutendes Farbvermögen. Die dreifach sauren Salze sind schwach bräunlich gefärbt und werden schon durch Wasser wieder zerlegt.

Aus der Lösung der Salze wird durch Zusatz von Alkalien die Base wieder regenerirt. Ammoniak bewirkt diese Abscheidung langsamer als Natron- oder Kalihydrat. Andererseits treibt das Rosanilin beim Kochen mit einer Salmiaklösung Ammoniak aus und verwandelt sich allmählich in das Chlorhydrat.

Die einsäurigen Salze des Rosanilins sind in Wasser meist ziemlich schwierig löslich. Bei ihrem ausserordentlich hohen Färbevermögen genügt diese Löslichkeit jedoch, um der Flüssigkeit eine tiefrothe Färbung zu geben. Die Base selbst löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem jedoch ziemlich bedeutend. Beim Erkalten scheidet sie sich daraus fast vollständig in Gestalt zarter, farbloser Blättchen wieder ab.

In den Handel kommen: das Chlorhydrat, das Acetat und die freie Base. Ersteres wird namentlich unter dem Namen Fuchsin direkt als Farbmaterial benutzt, seltener das zweite, während das letztere nur zur Herstellung von Anilinblau Verwendung findet.

Das Handelsprodukt, welches ausschliesslich zur Anilinblaufabrikation dient, bildet gewöhnlich mehr oder weniger rothbraun gefärbte Krystallblättchen. Seine Untersuchung besteht ebenfalls in einem Färbeversuch und einer Wasserbestimmung bei 100°. Da aber manche Rosanilinsorten, trotzdem sie diese Proben bestanden, sich nicht gut zur Blaufabrikation eignen, so sind ausserdem in dieser Richtung Versuche anzustellen. Der Grund liegt wohl darin, dass das Blau eine viel subtilere Nüance ist, als die des Rosanilins, vielleicht auch darin, dass sich die Homologen und Isomeren des Rosanilins in dieser Hinsicht nicht gleich verhalten.

Man färbt das Fuchsin im neutralen Bade einfach in Wasser gelöst. Das freie Rosanilin bringt man durch Zusatz von etwas Essigsäure in Lösung. Es fixirt sich auf Wolle, Seide und Leder ohne Beize. Baumwolle wird am besten mit Tannin gebeizt. Die Nüance der Rosanilinfärbung ist ein ins Bläuliche ziehendes Roth.

Koncentrirte Säuren, z. B. Salzsäure, färben das Rosanilin gelb, Wasser stellt die rothe Färbung wieder her. In wässerigen Lösungen der Rosanilinsalze erzeugen Alkalien einen braunrothen, Tannin einen schön rothen Niederschlag.

Schüttelt man die mit Alkali versetzte Lösung mit Aether, so nimmt dieser eine gelbbraune Fluorescenz an. Schüttelt man den Aether mit verdünnter Essigsäure, so ertheilt er dieser wieder die rothe Fuchsinfarbe. Schweflige Säure entfärbt das Rosanilin; die Färbung tritt jedoch bei längerem Stehen an der Luft wieder hervor.

Das Rosanilin wird durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und Toluidin mittelst Arsensäure oder Nitrobenzol dargestellt. Dabei liefern Gemenge von Anilin und Paratoluidin das Pararosanilin, während bei gleichzeitiger Gegenwart von Orthotoluidin das gewöhnliche Rosanilin entsteht. Ein Gemisch von Orthotoluidin mit Anilin liefert nach den Untersuchungen von Fischer kein Rosanilin.

Das Pararosanilin findet neben den höheren Homologen Anwendung in der Blaufabrikation und kommt gegenwärtig in den Handel. Für seine Untersuchung ist eine Blau-Probeschmelze maassgebend. Das mittelst des Paraanilins erzeugte Blau zeichnet sich durch eine weit reinere grünstichigere Nüance vor dem gewöhnlichen Triphenylrosanilin aus und hat in letzter Zeit das Diphenylaminblau ziemlich verdrängt.

Fuchsin. Das Handelsprodukt ist ein Gemisch der Chlorhydrate von Pararosanilin und Rosanilin.

Das salzsaure Rosanilin bildet mehr oder weniger gut ausgebildete kantharidenglänzende Krystalle. Es ist in kaltem Wasser nur schwierig, etwas leichter in heissem, sehr leicht in Spiritus löslich.

Das Fuchsin des Handels wird nicht nur nach seiner Reinheit und Nüance, sondern auch nach dem äusseren Ansehen und der Grösse seiner Krystalle zu verschiedenen Marken sortirt. Die grössten und schönsten Krystalle werden gewöhnlich als Diamant-Fuchsin bezeichnet. Die kleinkrystallisirte Handelswaare wird weniger hoch bezahlt, obwohl ihre Qualität der ersteren häufig nicht nachsteht.

Bei der Untersuchung des Fuchsins ist einmal eine Färbung und ausserdem eine Feuchtigkeitsbestimmung bei 100° vorzunehmen. In einzelnen Fällen ist auch der Arsengehalt zu prüfen, welcher in dem nach dem Arsensäureverfahren dargestellten Produkt stets vorhanden ist.

Ausser dem Chlorhydrat kommt hier und da noch das Acetat im Handel vor, welches sich von jenem durch grössere Löslichkeit auszeichnet und gewöhnlich nicht krystallisirt ist.

Neufuchsin (Höchst) entsteht durch Erhitzen von Diamidoditolylmethan mit o-Toluidinchlorhydrat und einem Oxydationsmittel. Das Handelsprodukt ist ein grünes Pulver, das sich in Wasser leichter löst als das gewöhnliche Fuchsin. Im Uebrigen zeigt es ein dem letzteren ähnliches Verhalten.

Säurefuchsin (Fuchsin S). Der unter dem Namen Säurefuchsin in den Handel kommende Farbstoff ist meistens das saure Natron- oder

Kalksalz der Rosanilinsulfosäure. Die rothe Lösung desselben wird durch einen Alkaliüberschuss entfärbt, starke Säuren färben es nur bei grosser Koncentration gelbbraun. Gegen die thierische Faser verhält es sich als Säurefarbstoff. Die Nüance ist der des gewöhnlichen Fuchsins ziemlich gleich.

Das Säurefuchsin findet in der Wollfärberei eine ausgedehnte Anwendung und bietet vor dem gewöhnlichen Fuchsin den Vortheil, dass es sich mit anderen Säurefarbstoffen beliebig mischen lässt.

Methylviolett entsteht durch Oxydation von Dimethylanilin (Erhitzen eines Gemenges von Dimethylanilin, Phenol, Kochsalz und Kupfervitriol) und besteht im Wesentlichen aus den Chlorhydraten des Penta- und Hexamethyl-p-Rosanilins.

Das Methylviolett bildet grünglänzende amorphe Massen. Es löst sich leicht mit schön violetter Farbe in Wasser sowie in Alkohol. Aus der wässerigen Lösung scheiden Alkalien die Base in Gestalt eines violettbraunen Niederschlages ab. Alkoholische Lösungen werden durch Alkalien entfärbt; Kochsalz fällt den Farbstoff aus wässeriger Lösung fast vollständig aus. Versetzt man eine wässerige Lösung von Methylviolett allmählich mit einer starken Mineralsäure, so färbt sich dieselbe zuerst blau, bei weiterem Zusatz grün, bei einem grossen Ueberschuss verschwindet die Farbe mit Zurücklassung eines schmutzigen Brauns. Beim Verdünnen mit Wasser treten dieselben Farbeveränderungen in der umgekehrten Reihenfolge auf. Durch Reduktionsmittel wird das Methylviolett in eine ziemlich luftbeständige Leukobase verwandelt. Durch Behandlung mit Jod- oder Chlormethyl wird es theilweise in Methylgrün übergeführt.

Das Methylviolett gehört zu den wichtigsten Farbstoffen.

Man findet im Handel, abgesehen von den benzylirten Violett und dem Krystallviolett (siehe weiter unten), verschiedene blauere und röthere Marken vertreten. Von diesen sind die letzteren meist Produkte, welche aus einem Gemenge von Di- und Monomethylanilin dargestellt sind. Stärker rothstichige Marken enthalten oft Fuchsin.

Das Methylviolett ist wie das Rosanilin ein basischer Farbstoff und färbt sich wie dieses direkt auf Wolle, Seide und Leder, während Baumwolle einer Tanninbeize bedarf. Säuren und saure Salze verhindern das Aufgehen auf die Faser.

Benzylviolett. Es finden sich Violettfarbstoffe im Handel, die im Allgemeinen ein dem Methylviolett sehr ähnliches Verhalten zeigen, sich von diesem jedoch durch ihren viel blaueren Ton unterscheiden. Dieselben werden durch Behandlung der Methylviolettbase mit Benzylchlorid dargestellt. Das Benzylchlorid wirkt dabei nur auf die niedriger methylirten Bestandtheile des Violetts ein, während das Hexamethyl-

rosanilin intakt bleibt. Die gebläuten Violett sind in ihrem allgemeinen Verhalten dem Methylviolett durchaus analog. Sie sind in Wasser löslich und färben sich genau wie dieses.

Krystallviolett wird hergestellt durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin in Gegenwart von Chlorzink.

Kommt in zwei Marken in den Handel, als ***Krystallviolett 5Bo*** in Form von kantharidenglänzenden Krystallen oder wasserhaltig (8 Mol. Krystallwasser) als bronceglänzende (sog. gelbe) Krystalle, wie sie durch Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur erhalten werden. Gleicht in seinem Verhalten dem Methylviolett.

Aus Diäthylanilin und Phosgen entsteht das ***Aethylviolett***, ein grünes, krystallinisches Pulver, welches blaustichiger färbt als das vorige.

Hofmann's Violett (Jodviolett), Violett 4 R N, Farbstoffe, die durch Einwirkung von Jodmethyl oder Chlormethyl oder von Aethylirungsmitteln auf Rosanilin entstehen, werden nur noch in geringem Umfange gebraucht. Dasselbe gilt für die Einwirkungsprodukte von Chlormethyl und Bromäthyl auf Methylviolett, die früher als Methylgrün bezw. Aethylgrün in grösserem Umfange gebraucht wurden.

Werden die alkylirten Rosaniline, wie Violett 4 RN u. s. w. mit rauchender Schwefelsäure behandelt, so gehen sie in Säurefarbstoffe über, welche als Rothviolett 5 R S, 4 R S, Violett 4 R S N u. s. w. nur noch beschränkte Anwendung finden. Sie färben Seide in reinen, rothvioletten Tönen an. Auch Sulfosäuren von Benzylviolett finden sich als „Säureviolett" im Handel.

Säureviolett 4B N. (B. A. S. F.; Ges. f. chem. Ind.) Darstellung. Tetramethyldiamidobenzophenon und Benzyläthylanilin werden mit Phosphoroxychlorid erwärmt und das entstandene Benzylpentamethylpararosanilin sulfirt.

Färbt Wolle und Seide aus saurem Bade blauviolett. Das Handelsprodukt ist ein blaues, in Wasser mit blauvioletter Farbe lösliches Pulver. Mit Salzsäure entsteht zunächst ein blauer Niederschlag, beim Verdünnen wird die Farbe grün, zuletzt entsteht eine blaue Lösung. Natronlauge fällt blaue Flocken; beim Erwärmen bildet sich eine farblose Lösung. In konc. Schwefelsäure ist der Farbstoff mit gelber Farbe löslich; Wasser macht olive, dann grün und schliesslich blau.

Formylviolett (Geigy, Cassella) bildet sich beim Behandeln von Aethylbenzylanilinmonosulfossäure mit Formaldehyd und nachfolgender Oxydation der entstandenen Methandisulfosäure mit 1 Mol. Diäthylanilin. Verhält sich Reagentien gegenüber ähnlich wie das Vorige.

Säureviolett 6 B N (B. A. S. F.; Ges. f. chem. Ind.) Darstellung: Michler'sches Keton wird mit p-Tolyl-m-Aethoxyphenylamin kondensirt und das entstandene Produkt sulfirt.

Das Handelsprodukt ist ein dunkelviolettes Pulver, das in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Salzsäure macht die Lösung röther; Natronlauge entfärbt. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine orangerothe Lösung, die beim Verdünnen rothviolett, dann blauviolett wird. Färbt Wolle und Seide aus saurem Bade violettblau.

Säureviolett 7B (B. A. S. F.; Ges. f. chem. Ind.) Zur Darstellung wird das Chlorid der p-Diäthylamidobenzoësäure mit Methyldiphenylamin behandelt und nachher sulfirt.

Färbt Seide und Wolle aus saurem Bade blauviolett. Der Farbstoff ist ein violettes Pulver, das in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Salzsäure giebt eine grüne Lösung; Natronlauge fällt einen blauvioletten Niederschlag; beim Erwärmen wird die Lösung entfärbt. Ist in konc. Schwefelsäure mit orangerother Farbe löslich; beim Verdünnen wird die Lösung violett.

Alkaliviolett (B. A. S. F.; Ges. f. chem. Ind.). Tetraäthyldiamidobenzophenon wird mit Methyldiphenylamin kondensirt, das hierbei gebildete Produkt sulfurirt und die Sulfosäure ins Natriumsalz übergeführt.

Letzteres ist ein blauviolettes Pulver, das in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen blauen Niederschlag, ein Ueberschuss an Säure bewirkt eine gelblichrothe Lösung. Natronlauge fällt blaue Flocken. Mit Schwefelsäure entsteht eine gelbrothe Lösung, die sich beim Verdünnen mit Wasser durch Bildung eines schmutziggrünen Niederschlages trübt.

Wolle wird in saurem, neutralem oder alkalischem Bade ziemlich walkecht in blauvioletten Tönen angefärbt.

Echtsäureviolett 10B (Bayer). Darstellung: Tetramethyldiamidobenzhydrol wird mit Aethylbenzylanilinsulfosäure behandelt; die hierbei gebildete Verbindung wird oxydirt.

Stellt ein graues, in Wasser mit rothvioletter Farbe lösliches Pulver dar. Natronlauge bewirkt keine Veränderung; Salzsäure giebt eine citronengelbe Lösung. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine orangegelbe Lösung. Wolle färbt sich in saurem Bade violettblau.

Säureviolett 6B (Aktiengesellschaft Berlin) bildet sich durch Kondensation von Dimethyl-p-Amidobenzaldehyd mit Aethylbenzylanilinsulfosäure und darauf folgende Oxydation. Färbt Wolle in saurem Bade blauviolett. Das Handelsprodukt ist ein blauviolettes Pulver, das in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Salzsäure giebt eine blaugrüne Lösung, Natronlauge macht hellblau bis farblos. Konc. Schwefelsäure löst mit bräunlichgelber Farbe; beim Verdünnen wird die Lösung dunkler, zuletzt blaugrün.

Echtwollblau (Geigy) ist das saure Natriumsalz der Tetra-

methyl-äthylbenzyl-p-rosanilintrisulfosäure und färbt Wolle in saurem Bade blau an.

Ist ein dunkelblaues, in Wasser mit blauer Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt einen blauen Niederschlag, dann eine grüne Lösung; Natronlauge ist ohne Aenderung. Schwefelsäure bildet eine braungelbe Lösung, die beim Verdünnen grün wird.

Höchster Neublau. Darstellung: Das Einwirkungsprodukt von Phosgen auf Methyldiphenylamin wird sulfurirt. Wolle wird in saurem Bade blau gefärbt. Das Handelsprodukt ist ein dunkelblaues Pulver, das in Wasser mit blauer Farbe löslich ist. Salzsäure bewirkt einen Niederschlag; Natronlauge entfärbt. Konc. Schwefelsäure giebt eine braunrothe Lösung.

Eriocyanin (Geigy) ist das Natriumsalz des Anhydrids der Tetramethyldibenzyl-p-rosanilin-mono-p-mono-o-disulfosäure.

Färbt Wolle mit Glaubersalz und Schwefelsäure in blauen, alkaliechten Tönen an.

Anilinblau (Triphenylrosanilin). Bildet die Grundlage einer Reihe von sehr wichtigen blauen Farbstoffen. Es findet einmal in Form seines salzsauren oder essigsauren Salzes, vor Allem aber in Form seiner verschiedenen Sulfosäuren Anwendung.

Man unterscheidet unter den Handelsprodukten folgende Hauptgruppen:

Spritblau (Triphenylrosanilin; Chlorhydrat oder Acetat).

Alkaliblau (Triphenylrosanilinmonosulfosäure).

Wasserblau (Triphenylrosanilindi-tri- oder tetrasulfosäure).

Spritblau. Das salzsaure Triphenylrosanilin bildet in reinem Zustande kleine, grünglänzende Krystallnadeln, welche sich nicht in Wasser, sehr schwierig in Alkohol, etwas leichter in heissem Anilin und Eisessig lösen. Die Farbe der Lösungen ist ein reines, ins Grün spielendes Blau. Die dem Salze zu Grunde liegende Base ist farblos, in Alkohol leicht, schwieriger in Aether löslich. Die Lösungen sind schwach roth gefärbt. Salzsäure scheidet aus der alkoholischen Lösung das Chlorhydrat aus. Das Acetat ist etwas leichter in Spiritus löslich als das Chlorhydrat.

Im Handel finden sich verschiedene Marken, welche von einem reinen, grünstichigen Blau ins Violett hinüberspielen. Das Spritblau bildet gewissermaassen den Uebergang von den Neutralfarbstoffen zu den Säurefarbstoffen.

Auf Wolle und Seide färbt man es in einem stark mit Schwefelsäure angesäuerten Bade, dem man nach und nach die spirituöse Blaulösung hinzugiebt. Baumwolle beizt man zuvor, indem man sie zuerst mit einer starken Seifenlösung, darauf mit essigsaurer Thonerde behandelt.

Man färbt dann schliesslich in derselben Weise, jedoch in neutralem Bade aus.

Darstellung. Durch Erhitzen von Rosanilinbase mit überschüssigem Anilin unter Zusatz von Benzoësäure.

Das aus Pararosanilin dargestellte Blau zeichnet sich durch eine sehr reine, grünstichige Nüance aus. Wie das gewöhnliche Triphenylrosanilin, wird es selten als solches angewandt, sondern dient hauptsächlich zur Darstellung der unten beschriebenen Sulfosäuren.

Alkaliblau. Die Monosulfosäure des Triphenylrosanilins oder vielmehr die Salze derselben spielen unter dem Namen Alkaliblau eine äusserst wichtige Rolle in der Farbenindustrie. Die Monosulfosäure des Triphenylrosanilins bildet ein in Wasser schwer lösliches blaues Pulver. Die Alkalisalze lösen sich in Wasser mit schwach graublauer Farbe. Sie zeigen die für ihre Anwendung wichtige Eigenschaft, sich in alkalischer Lösung mit der Wolle und Seidenfaser zu vereinigen. In einem sauren Bade, dem Avivirbade, kommt darauf die Farbe zur vollständigen Entwickelung. Die Hauptanwendung findet das Alkaliblau in der Wollfärberei. Das Alkaliblau wird in folgender Weise gefärbt: Man netzt die Wolle oder Seide in einem Bade, dem man etwas Borax (etwa 15% des zu färbenden Stoffes) hinzufügt. Man giebt die Farbstofflösung hinzu und zieht, während man auf dem Wasserbade erhitzt, so lange um, bis das Bad fast farblos geworden ist. Die Operation dauert 1—2 Stunden. Man nimmt heraus, spült in Wasser und bringt den Stoff in ein Avivirbad, dem man etwa 1% Schwefelsäure hinzufügt. Die schwach graublaue Färbung des Stoffes nimmt in dem sauren Bade die volle blaue Färbung an.

Darstellung. Das Alkaliblau wird durch vorsichtige Behandlung des Triphenylrosanilins mit englischer Schwefelsäure dargestellt. Die durch Wasser ausgefällte Sulfosäure wird gut ausgewaschen und durch Abdampfen mit Natronlauge in das Natronsalz verwandelt. Je nach der Qualität des angewandten Spritblaus erhält man grünstichige oder rothstichige Nüancen.

Wasserblau. Unter Wasserblau versteht man die höheren, leichter löslichen Sulfosäuren des Triphenylrosanilins. Dieselben unterscheiden sich vom Alkaliblau dadurch, dass sie in freiem Zustande leicht in Wasser löslich sind. Man unterscheidet ausser den röthlichen und grünstichigen Handelsmarken Wasserblau für Seide und Wasserblau für Baumwolle. Ersteres ist ein Gemenge von Di- mit etwas Trisulfosäure. Es wird aus wässriger Lösung durch Säure und Kochsalz noch gefällt, während diese Eigenschaft dem letzteren, welches Trisulfosäure neben Tetrasulfosäure enthält, abgeht.

In der Wollfärberei findet das Wasserblau selten Anwendung, da es dem Alkaliblau an Waschechtheit bedeutend nachsteht.

Man färbt das Wasserblau auf Seide unter Zusatz von etwas Schwefelsäure. Baumwolle wird erst mit einer starken Seifenlösung, dann mit Alaunlösung behandelt und schliesslich in schwach saurem Bade ausgefärbt.

Darstellung. Das Wasserblau wird durch länger andauernde und energischere Behandlung des Spritblaus mit koncentrirter Schwefelsäure dargestellt. Da die leicht löslichen Sulfosäuren aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser nur unvollständig fällbar sind, wird diese meist mit Kalk neutralisirt, wobei sich schwer lösliches Calciumsulfat ausscheidet, während das Kalksalz der Sulfosäure in Lösung bleibt und aus dieser durch Abdampfen gewonnen wird.

Diphenylaminblau. Aus dem Diphenylamin wird ein blauer Farbstoff dargestellt, welcher dem aus Rosanilin dargestellten Blau sehr ähnlich ist, sich vor diesem jedoch durch eine viel reinere, grünstichige Nüance auszeichnet. Das Diphenylaminblau lässt sich ebenso wie das Triphenylrosanilin in Sulfosäuren verwandeln und kommt sowohl in der Form von Alkali-, als auch von Wasserblau zur Verwendung.

Ueber die Zusammensetzung und Konstitution des Diphenylaminblaus ist noch nichts Sicheres bekannt, doch ist anzunehmen, dass es ein Triphenylpararosanilin sei.

Darstellung. Diphenylamin wird mit Oxalsäure oder Chlorkohlenstoff erhitzt und der entstandene Farbstoff mit Alkohol etc. gereinigt.

Das durch Behandlung des Pararosanilins mit Anilin erhaltene Triphenylpararosanilin ist dem Diphenylaminblau sehr ähnlich, vielleicht sogar mit diesem identisch; es hat zur Zeit das letztere in seiner Anwendung beinahe gänzlich verdrängt. Auch aus Methyldiphenylamin wurde ein Blau dargestellt, welches gegenwärtig aber fast vom Markt verschwunden ist.

Helvetiablau (Geigy). Darstellung. 2 Mol. Diphenylaminmonosulfosäure werden mit 1 Mol. Formaldehyd kondensirt. Die entstandene Methandisulfosäure wird mit einem weiteren Mol. Diphenylaminmonosulfosäure oxydirt. Verhält sich ähnlich dem Diphenylaminblau.

3. Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe.

Viktoriablau B. Dieser den Rosanilinfarbstoffen nahe stehende Körper wird durch Einwirkung von α-Naphtylphenylamin auf Tetramethyldiamidobenzophenon gewonnen. Er färbt Wolle, Seide und tannirte Baumwolle mit schön und rein blauer Nüance an. Das Handelsprodukt ist ein violettschwarzes oder bronzeglänzendes Pulver, das in heissem Wasser und Alkohol mit tiefblauer Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt einen Niederschlag, der sich auf Zusatz von mehr Säure unter Braun-

färbung löst. Natronlauge bewirkt eine rothbraune Fällung. Mit konc. Schwefelsäure bildet sich eine röthlichbraune Lösung, die beim Verdünnen erst gelb, dann olivengrün und schliesslich blau wird.

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt ***Viktoriablau 4 R,*** welches aus Tetramethyldiamidobenzophenon und Methylphenyl-α-naphtylamin gewonnen wird. Färbt rothstichiger als die Marke B.

Nachtblau entsteht aus Tetraäthyldiamidobenzophenon und p-Tolyl-α-naphtylamin. Liefert auf Seide lebhafte, auch bei künstlicher Beleuchtung grünstichigblau erscheinende Färbungen.

Neuviktoriablau (Bayer), ***Viktoriablau R*** (B. A. S. F.; Ges. f. chem. Ind.) bildet sich durch Einwirkung von Michler'schem Keton auf Monoäthyl-α-naphtylamin und färbt etwas rothstichiger als Viktoriablau B.

Säureblau R (Sandoz) ist ein blaues Pulver, das in Wasser mit blauer Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt eine blaue Fällung, die in mehr Säure mit grauer bis rothbrauner Farbe löslich ist. Natron lässt die Lösung in der Kälte unverändert; beim Kochen wird sie hellblau. Konc. Schwefelsäure giebt eine rothbraune Lösung, die beim Verdünnen mit H_2O blaugrün wird.

Säureblau R wird unter Zusatz von 10% Glaubersalz und 2% konc. H_2SO_4 gefärbt und liefert so auf Wolle ein schönes Mittelblau, das sich in stärkeren Färbungen zu Dunkelmarineblau anwenden lässt. Die Färbungen sind sehr alkali- und walkecht. Der Farbstoff wird auch zum Uebersetzen von Blauholzschwarz benutzt.

Säureblau B (Sandoz). Das Handelsprodukt stellt ein blaues Pulver dar. Die Lösung in Wasser ist blau; mit Salzsäure entsteht in derselben eine blaue Fällung, die in mehr Säure mit grüner bezw. rothbrauner Farbe löslich ist. Natronlauge ist in der Kälte ohne Aenderung; beim Erhitzen wird die Lösung violett. Konc. Schwefelsäure giebt eine rothbraune Lösung, die beim Verdünnen blaugrüne Farbe annimmt.

Anwendung. Wie Säureblau R; liefert ein grünstichigeres und etwas klareres Blau als letzteres.

Säureviolett 5 B S (Sandoz). Dunkelviolettes Pulver, das sich in Wasser mit violetter Farbe löst. Salzsäure erzeugt in der wässrigen Lösung eine violette Fällung, die sich in mehr Säure mit schmutziggrüner, dann gelbbrauner Farbe löst. Mit Natronlauge tritt in der Kälte keine Veränderung ein; in der Wärme wird die Lösung rothviolett. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine gelbbraune Lösung, die beim Verdünnen blauviolett wird.

Anwenduug. Wie Säureblau R; liefert auf Wolle ein alkaliechtes Violett, etwas rothstichiger als

Säureviolett 6 B N S (Sandoz). Ist ein violettes Pulver. Die

wässerige Lösung zeigt violette Farbe. Durch Salzsäure wird in derselben eine violette Fällung erzeugt, die in mehr Säure mit grüner, dann gelbbrauner Farbe löslich ist. Zusatz von Natronlauge macht die Lösung blau, in der Wärme hellblau. Konc. Schwefelsäure giebt eine gelbbraune Lösung, die beim Verdünnen grün, dann blau wird.

Anwendung. Wie Säureblau R; färbt Wolle in der Nüance des Säureviolett 6 B N der Badischen Anilin- und Sodafabrik. Die Färbungen sind alkali- und walkecht.

Säureviolett 7 B S (Sandoz). Violettes Pulver. Die wässerige Lösung ist violett. Konc. Salzsäure giebt in derselben eine violette Fällung, die in mehr Säure mit grüner, dann gelbbrauner Farbe löslich ist. In kalter Natronlauge entsteht eine blaue, in heisser eine hellblaue Lösung. Konc. Schwefelsäure giebt eine gelbbraune Lösung, die beim Verdünnen grün, dann blau wird.

Anwendung. Wie Säureblau R; färbt auf Wolle ein sehr reines Blauviolett in der Nüance des Säureviolett 7 B der Badischen Anilin- und Sodafabrik; die Färbungen sind aber alkaliecht.

Wollgrün S wird dargestellt durch Behandeln von Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid mit β-Naphtol und Schwefelsäure.

Das Handelsprodukt ist ein braunes Pulver, das in Wasser mit grünblauer Farbe löslich ist. Salzsäure giebt eine gelblichbraune Lösung; mit Natronlauge wird die Farbe röthlich. Konc. Schwefelsäure bildet eine violettbraune Lösung, die beim Verdünnen gelblichgrün wird.

Hierher gehört auch:

Chromblau (Bayer), ein Farbstoff, der als schwarze Paste in den Handel kommt und durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit α-Oxynaphtoësäure und Oxydation des entstandenen Produktes hergestellt wird. Färbt chromgebeizte Wolle blau — und wahrscheinlich

Naphtalingrün V und Naphtalingrün koncentrirt[1]). Dunkelrothes Pulver, das in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht löslich ist. Natronlauge erzeugt einen dunkelgrünen Niederschlag, Salzsäure macht die Lösung orangegelb; Zinnsalz und Salzsäure verwandeln die grüne Lösung in gelb, ohne sie selbst bei Siedhitze zu entfärben. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine orangegelbe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser etwas grünlicher wird. Ist in Alkohol wenig mit grüner Farbe löslich. Wolle färbt sich in saurem Bade etwas blaustichiger als mit Säuregrün. Ist alkaliechter als Säuregrün.

Brillantwalgrün B (Cassella)[2]) ist ein bläulichgrünes Pulver, das sich in Wasser mit gleicher Farbe auflöst. Salzsäure erzeugt in

[1]) Rev. d. Mat. Color. **1899**, 198.

[2]) Rev. Génér. Mat. Color. **1900**, 8.

der wässerigen Lösung einen braungelben, Natronlauge einen hellorangegefärbten Niederschlag. Konc. Schwefelsäure giebt eine braungelbe Lösung, aus der durch Verdünnen mit Wasser ein gelblichgrüner Niederschlag entsteht.

Färbt Wolle aus saurem Bade.

4. Rosolsäurefarbstoffe.

Gelbes Korallin (Aurin). Das mit obigem Namen bezeichnete Produkt ist wenig einheitlicher Natur. Wenn auch nicht den Hauptbestandtheil derselben, so doch die beststudirte, in dem technischen Farbstoff enthaltene Verbindung bildet die Pararosolsäure $C_{19}H_{14}O_3$.

Ausser dieser Verbindung sind darin noch Homologe derselben, sowie eine grosse Anzahl von anderen Verbindungen enthalten, welche dieser in den färbenden Eigenschaften sehr nahe stehen, so z. B. die eigentliche Rosolsäure. Beide Körper bilden in reinem Zustande rothe Krystalle mit blauem Reflex, welche sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und koncentrirter Salzsäure lösen. Ihre Lösungen sind goldgelb gefärbt. Mit saurem schwefligsauren Natron verbinden sie sich zu farblosen Verbindungen. Reducirende Agentien führen sie in die entsprechenden Leukorosolsäuren über. Mit Alkalien verbinden sich die Rosolsäuren zu prachtvoll rothgefärbten wasserlöslichen Salzen.

Das Aurin des Handels (Natronsalz) bildet orangegelbe, grünschillernde Massen, welche sich mit schön rother Farbe in Wasser lösen.

Darstellung. Durch Erhitzen eines Gemisches von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure.

Rothes Korallin (Päonin). Unter diesem Namen kommt ein Produkt in den Handel, welches aus Aurin durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck erzeugt wird. Wahrscheinlich findet hier eine theilweise Substitution der Hydroxyle durch Amidogruppen statt. Das Produkt zeigt einen viel rötheren Ton, als das Aurin, ist diesem jedoch in den sonstigen Eigenschaften ähnlich. Aus der alkalischen Lösung fällt durch Säuren ein rother Niederschlag.

Das Aurin und das rothe Korallin finden in der Färberei nur eine sehr beschränkte Anwendung. Beide lassen sich weder auf Wolle noch auf Seide gut fixiren. Baumwolle lässt sich mit rothem Korallin auf ähnliche Weise wie mit Eosin, unter Zusatz von Bleiacetat, färben, doch ist diese Färbung sehr vergänglicher Natur. Die Rosolsäurefarbstoffe bilden mit Metallsalzen sehr schöne Lacke, welche in der Tapetenfabrikation ziemlich starke Anwendung finden. Papier färbt man häufig durch blosses Tränken mit den alkalischen Lösungen der Farbstoffe.

Chromviolett (Geigy, Bayer) ist das Natriumsalz der Aurintrikarbonsäure und bildet sich beim Erwärmen eines Gemisches von Salicylsäure, konc. Schwefelsäure, Holzgeist und Natriumnitrit. Dieser Farbstoff fixirt sich namentlich auf Chrombeizen mit violetter Farbe. Er findet hauptsächlich in der Kattundruckerei Anwendung.

Das Handelsprodukt stellt ein braunes, in Wasser mit braunrother Farbe lösliches Pulver dar. Natronlauge giebt eine hellbraune Lösung; Salzsäure schlägt die Säure nieder. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine braune Lösung, aus der beim Verdünnen die Farbstoffsäure ausfällt.

5. Phtaleïne.

Die Phtaleïne bilden eine Gruppe von meist sehr schönen und lebhaften Farbstoffen, welche sämmtlich den Säurefarbstoffen angehören. Leider verbinden dieselben mit grosser Schönheit eine nur geringe Beständigkeit.

Aurotin, das Natriumsalz des Tetranitrophenolphtaleïns, scheint nicht mehr in den Handel zu gelangen.

Resorcinphtalein. Fluoresceïn [$C_{20}H_{12}O_5$]. Das Fluoresceïn bildet im reinen Zustande ein gelbrothes Pulver oder mehr oder weniger ausgebildete hellgelbe bis dunkelrothe Krystalle, je nach dem Lösungsmittel, aus dem es gewonnen wurde. Es ist weder unzersetzt schmelzbar, noch flüchtig, verträgt ohne Veränderung eine Temperatur von 280° C., zersetzt sich jedoch darüber hinaus unter Bräunung und schliesslicher Verkohlung. In Wasser ist es fast unlöslich, es löst sich jedoch ziemlich reichlich in Alkohol und Aether, noch leichter in Eisessig. Diese Lösungen zeigen meist nur eine schwache Fluorescenz.

Das Fluoresceïn besitzt einen ausgesprochenen Säurecharakter und bildet mit Alkalien Salze, welche sich leicht in Wasser lösen und deren selbst sehr verdünnte Lösungen eine prachtvoll grüne Fluorescenz zeigen. Säuren heben die Eigenschaft zu fluoresciren fast vollständig auf und fällen den Körper aus nicht zu verdünnter Lösung in Gestalt eines gelbrothen Niederschlages. Das Fluoresceïn bildet das wichtige Zwischenprodukt für die Darstellung einer grossen Anzahl von Phtalsäurefarbstoffen, findet aber auch wohl hier und da als gelber Farbstoff Verwendung und wird zu diesem Zwecke von einigen Farbenfabriken in Form eines Alkalisalzes unter der Bezeichnung Uranin in den Handel gebracht. Das Fluoresceïn färbt sich auf Wolle und Seide im sauren Bade und erzeugt ein hübsches, grünstichiges Gelb, welches leider sehr wenig licht- und luftbeständig ist. Für die Beurtheilung eines Handelsproduktes ist die Reinheit der Färbung, vor Allem aber die Qualität eines daraus dargestellten Eosins maassgebend.

Darstellung. 1 Mol. Phtalsäure wird mit 2 Mol. Resorcin gemengt und das Gemenge so lange auf 190—200° erhitzt, bis es völlig fest geworden ist und kein Wasser mehr entweicht.

Aus den gechlorten Phtalsäuren (namentlich Tetrachlorphtalsäure) werden gechlorte Fluoresceïne dargestellt und zur Herstellung der unter den Namen Phloxin, Cyanosin und Rose bengale in den Handel gebrachten Farbstoffe benutzt. Diese Produkte zeichnen sich vor den chlorfreien Körpern durch eine sehr viel geringere Fluorescenz aus. Ihre Darstellung ist eine ganz analoge.

Chrysolin wird durch Erhitzen eines Gemisches von Resorcin, Phtalsäureanhydrid, Benzylchlorid und Schwefelsäure gewonnen. Färbt Seide und Wolle gelb.

Eosin, Tetrabromfluoresceïnnatrium (oder -Kalium). Die freie Säure bildet in reinem Zustande ein rothgelbes Pulver oder gelbrothe, mehr oder weniger ausgebildete Krystalle. Sie löst sich sehr wenig in Wasser, etwas leichter in Alkohol und Eisessig, nicht in Benzol. Aus alkoholischer Lösung kann es in alkoholhaltigen Krystallen gewonnen werden. Es ist eine ziemlich starke zweibasische Säure und bildet mit Alkalien in Wasser mit schön rother Farbe leicht lösliche Salze.

Während die Lösungen des freien Eosins nicht fluoresciren, zeigen die seiner Salze eine starke, gelbe Fluorescenz. Beim Ansäuern verschwindet dieselbe, bei genügender Koncentration unter Ausfällung des Farbstoffes. In den Handel kommt gewöhnlich das Natronsalz. Dasselbe bildet ein rothes Pulver, welches sich sehr leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol löst. Aus der wässerigen Lösung der Eosinsalze fällen Metallsalze, z. B. Blei-, Zink-, Zinn- und Thonerdesalze schön gefärbte Lacke. Durch Natriumamalgam wird das Eosin entfärbt; macht man die entstehende Lösung unter Zusatz von Kaliumchromat alkalisch, so tritt die grüne Fluorescenz des Fluoresceïns auf. Wendet man Zinkstaub an, so geht die entfärbte Lösung wieder in Eosin über.

Das Eosin ist einer der brillantesten rothen Farbstoffe. Es erzeugt auf Wolle und Seide einen ganz eigenthümlichen gelbstichigen Ton. Für die Färbung von Baumwolle fügt man dem Bade etwas Bleiacetat hinzu. Der entstandene Bleilack fixirt sich alsdann allmählich auf der Faser.

Im Handel kommen gelbstichige und blaustichige Eosine vor, welche sich hauptsächlich durch ihren Bromgehalt von einander unterscheiden. Im Allgemeinen zeigen die bromärmeren Produkte eine gelblichere Nüance als die bromreicheren.

Das Eosin wird durch Bromiren des Fluoresceïns in alkoholischer Lösung dargestellt, meist in Gegenwart von Natriumchlorat.

Spriteosin. Primrose. Eosin BB (Monomethyl- oder Aethyleosin). Die primären Aether des Eosins verhalten sich vermöge des einen noch freien Hydroxyls wie einbasische Säuren. Ihre Salze sind in Wasser fast unlöslich, 50%-iger Weingeist löst sie leicht, absoluter Alkohol sehr wenig. Im Handel ist meistens das Natrium- oder Kaliumsalz vertreten. Vor den wasserlöslichen Eosinen zeichnet sich das Spriteosin durch einen bläulicheren Ton aus, welcher namentlich auf Seide prachtvolle Effekte erzeugt. Die koncentrirte Lösung des Spriteosins ist gelblichroth, beim Verdünnen wird sie rosa, mit schön gelbgrüner Fluorescenz. Wie das wasserlösliche Eosin giebt es mit den meisten Metallsalzen schön gefärbte Lacke.

Dinitro-Dibromfluorescein (Safrosin, Nopalin, Eosinscharlach). Der Farbstoff ist eine starke Säure, welche aus Alkohol und Eisessig, in dem sie sich nur schwierig löst, in Form von gelben Nadeln krystallisirt. Die Salze lösen sich leicht in Wasser, die Farbe der koncentrirten Lösung ist gelbroth, die der verdünnten rosa. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz, wodurch sich der Körper scharf von den Eosinen unterscheidet. Eine ammoniakalische Lösung wird durch Zinkstaub entfärbt, nimmt aber durch Oxydation an der Luft eine blaurothe Färbung an. In den Handel kommt meist das Natronsalz.

Der Farbstoff besitzt eine bläulichere Nüance als die Eosine und zeichnet sich vor diesen durch grösseres Färbevermögen aus. Er wird hauptsächlich für Wolle, weniger für Seide und Baumwolle benutzt. Namentlich diente er vor Entdeckung der Azofarbstoffe, mit gelben Farbstoffen (besonders Binitronaphtol) gemischt, zur Erzeugung scharlachrother Töne.

Darstellung. Das Dinitro-Dibromfluoresceïn wird durch successive Behandlung des Fluoresceïns mit Salpetersäure und Brom oder durch Behandlung des Eosins mit Salpetersäure dargestellt.

Tetrajodfluorescein. Erythrosin. Eosin J. Das Tetrajodfluoresceïn ist in seinen chemischen Eigenschaften dem Eosin sehr ähnlich, unterscheidet sich von diesem jedoch durch den viel bläulicheren Ton, sowie durch das Fehlen der Fluorescenz. Es ist sehr leicht dadurch zu erkennen, dass es im Proberöhrchen mit Schwefelsäure erhitzt violette Joddämpfe entwickelt. Es erzeugt, namentlich auf Seide, ein sehr schönes Rosa und findet fast nur in der Seiden- und Papierfärberei Verwendung.

Phloxin, Cyanosin und Rose bengale. Diese Körper stehen zu den aus gechlorten Phtalsäuren dargestellten Di- und Tetrachlorfluoresceïnen in demselben Verhältniss wie Eosin, Spriteosin und Erythrosin zum gewöhnlichen Fluoresceïn. Phloxin ist das Bromderivat, Rose ben-

gale das Jodderivat dieser Körper; sie zeigen in Lösungen keine Fluorescenz, diese kommt jedoch an der damit gefärbten Seide zum Vorschein. Cyanosin ist der Aethyläther des Phloxins und ist, den Eosinäthern analog, nur in verdünntem Weingeist löslich.

Vor den chlorfreien Eosinen zeichnen sich diese Derivate durch blaustichigere Nüance aus; sie gehören zu den schönsten rothen Farbstoffen und finden fast ausschliesslich in der Seidenfärberei Verwendung.

Cyklamin (Monnet) ist ein schwefelhaltiges Phtaleïn, welches durch Bromiren des Thiodichlorfluoresceïns erhalten wird und Seide und Wolle in neutralem Bade bläulichroth anfärbt. Das Handelsprodukt löst sich mit fuchsinrother Farbe in Wasser; die Lösung fluorescirt nicht; Salzsäure scheidet daraus die Farbsäure ab. Natronlauge ist ohne Einwirkung. Mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht eine orangefarbige Lösung.

Rhodamin B (B. A. S. F.; Ges. f. chem. Ind.; Höchst). Dieser Farbstoff kann als Fluoresceïn aufgefasst werden, in welchem zwei Hydroxyle durch zwei äthylirte Amidogruppen ersetzt sind.

Man erhält ihn durch Erhitzen von Diäthyl-Metaamidophenol mit Phtalsäureanhydrid oder durch Einwirkung des Fluoresceïnchlorids auf Diäthylamin.

Das Rhodamin besitzt vermöge seiner stickstoffhaltigen Gruppen basische Eigenschaften. Es färbt Seide, Wolle und tannirte Baumwolle mit einer bläulichrothen Nüance, welche an Schönheit die Eosinfarben überflügelt. Das Rhodamin ist ziemlich lichtecht.

Das Handelsprodukt ist ein rothes Pulver, welches in Wasser und Alkohol mit rother Farbe löslich ist. Verdünnte Lösungen zeigen starke Fluorescenz. Natronlauge bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, beim Erhitzen entstehen rothe Flocken und es wird Geruch nach Dimethylamin bemerkbar. Ein Ueberschuss an Salzsäure giebt eine gelbstichigrothe Lösung, die beim Verdünnen violettstichig wird. Löst sich in konc. Schwefelsäure (unter Salzsäureentwicklung) mit bräunlichgelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser gelblichroth und dann blaustichigroth wird. Ganz ähnlich, nur in der Nüance verschieden, färben: ***Rhodamin 3 B*** (ist der Aethylester der vorigen Verbindung) ***Rhodamin G*** (besteht der Hauptsache nach aus Triäthylrhodamin) und ***Rhodamin 6 G*** (Aethylester des sym. Diäthylrhodamins).

Rhodamin S wird erhalten durch Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid und Dimethyl-m-amidophenol. Das Handelsprodukt löst sich in Wasser mit rother Farbe und gelber Fluorescenz. Natronlauge entfärbt. Wird zum Färben von Baumwolle an Stelle des Safflorkarmins benutzt. Die ungebeizte Faser färbt sich in essigsaurem Bad sehr schön rosaroth.

Solidsäurerecosin G (Höchst)[1]), ein rothes Pulver, welches sich leicht in Wasser mit grüngelber Fluorescenz auflöst; Natronlauge macht die Lösung stark rothgelb und vermindert die Fluorescenz; Salzsäure ist ohne Wirkung. Konc. Schwefelsäure erzeugt eine hellgelbe Lösung.

Färbt Wolle mit 10 % Glaubersalz und 4 % Schwefelsäure in sehr reinen, fluorescirenden Rosatönen. Die Lichtechtheit ist besser als diejenige der Rhodamin 6 G-Färbungen.

Hierher gehören auch Farbstoffe, welche als Violamine oder Echtsäureviolett bezeichnet werden. Sie bilden sich durch Erhitzen von Fluoresceïnchlorid mit Anilin (und analogen Amiden), oder durch Kondensation von m-Oxydiphenylamin (und seinen Analogen) mit Phtalsäureanhydrid und darauffolgendes Sulfiren.

Violamin B oder Echtsäureviolett B (Höchst) stellt ein dunkelviolettes Pulver dar, das in Wasser mit violetter Farbe löslich ist. Salzsäure fällt aus der wässerigen Lösung blaue Flocken, Natronlauge bewirkt keine Veränderung. Mit Schwefelsäure bildet sich eine gelbrothe Lösung, die beim Verdünnen blaue Flocken ausscheidet. Färbt Seide und Wolle in violetten Tönen, die ziemlich licht- und walkecht sind. Ihm stehen nahe Violamin R, Violamin G (Säurerosamin A), Violamin 2 R (Echtsäureblau R).

Gallein und Coerulein. Das Galleïn wird durch Erhitzen von Gallussäure mit Phtalsäureanhydrid gewonnen. Es bildet ein in Wasser unlösliches, in Alkalien mit rother, beim Ueberschuss derselben blauer Farbe, lösliches braunes Pulver.

Das Galleïn ist an und für sich für die Färberei von geringer Bedeutung, es bildet jedoch das Ausgangsmaterial zur Darstellung des für die Kattundruckerei hochwichtigen Coeruleïns.

Coeruleïn entsteht durch Erhitzen des Galleïns mit koncentrirter Schwefelsäure auf ca. 200°.

Es bildet ein bläulich schwarzes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver. Es löst sich wenig in Eisessig mit grüner Farbe.

Mit Natriumbisulfit bildet es eine farblose lösliche Verbindung. Letzteres Verhalten und die Eigenschaft, mit Chromoxyd und Thonerde Lacke zu bilden, ermöglichen seine Anwendung in der Färberei.

Man druckt die Bisulfitverbindung gemischt mit Chromacetat auf und dämpft. Durch letztere Procedur wird die Bisulfitverbindung zersetzt und der Chromoxydlack hergestellt.

Das Coeruleïn erzeugt auf diese Weise ein dunkeles, sehr seifen- und lichtechtes Grün.

---

[1]) Rev. G. Mat. Col. **1899**, 90.

Auch für die Färberei auf gechromter Wolle wird das Coeruleïn vielfach benutzt.

Handelsprodukte: Coeruleïn in Teig, eine schwarze Paste, und Coeruleïn S in Pulver oder in Teig (die Bisulfitverbindung).

VI. Oxychinone und Chinonoxime.

1. Anthracenfarbstoffe.

Die vom Anthracen abgeleiteten Farbstoffe, deren wichtigster Repräsentant das Alizarin ist, bilden eine von den übrigen Theerfarbstoffen scharf gesonderte Gruppe und zwar sowohl mit Bezug auf ihre Herstellung, als auch auf ihre Anwendung.

Die Anthracenfarben finden ihre Hauptverwendung im Kattundruck und in der Baumwollenfärberei, doch werden auch in der Wollfärberei in neuerer Zeit grosse Mengen davon konsumirt. Die damit erzeugten Töne besitzen (mit Ausnahme des Türkischroth) im Allgemeinen eine geringe Lebhaftigkeit, vor den übrigen Theerfarbstoffen zeichnen sie sich jedoch vortheilhaft durch die grosse Beständigkeit aus.

Alizarin. (Dioxyanthrachinon) [$C_{14}H_8O_4$]. Das Alizarin ist der wichtigste Anthracenfarbstoff. Im reinen Zustande bildet es rothbraune Nadeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 289—290°, es sublimirt bei höherer Temperatur in rothen Nadeln. Es ist fast unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser. Kalter Alkohol löst es ebenfalls schwer, siedender etwas leichter, ziemlich leicht Eisessig, Methylalkohol, Aceton und Glycerin. Alle diese Lösungen besitzen eine gelbrothe Farbe. Koncentrirte Schwefelsäure ist selbst bei einer Temperatur von 150—200° ohne Wirkung auf dasselbe. Von siedender Alaunlösung wird es nicht aufgenommen.

Gegen Alkalien verhält es sich wie eine schwache zweibasische Säure. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, und zwar die primären mit rother, die sekundären mit purpurvioletter Farbe. Erstere entstehen namentlich beim Auflösen des Alizarins in Karbonaten und anderen alkalisch reagirenden Salzen, letztere durch überschüssige kaustische Alkalien. Die Erd-, Erdalkali- und Schwermetalle bilden meist schwerlösliche Lacke, welche sich durch mehr oder weniger charakteristische Färbungen auszeichnen. Dieselben entstehen durch Fällung der Alizarinalkaliverbindungen mit den betreffenden Metallsalzen, sowie durch direkte Vereinigung des Alizarins mit Metalloxyden.

Die verschiedenen Färbungen der Alizarinlacke sind für die Färbereien von grosser Wichtigkeit und gestatten die Erzeugung ganz verschiedener Nüancen, welche vom feurigen Roth bis zum tiefen Schwarzviolett variiren.

Das Alizarin fixirt sich einzig und allein in Form dieser Lacke auf der Faser, und zwar sind es hauptsächlich die Thonerde-, Chrom- und Eisenlacke, welche in der Färberei eine Rolle spielen.

Das künstliche Alizarin kommt in der Regel in Form einer Paste in den Handel. Der Gehalt der Alizarinpaste schwankt unter Umständen zwischen 20 und 60 %, doch ist eine 20 %-ige Paste die gebräuchlichste.

Die Konsistenz der Paste giebt über deren Farbstoffgehalt keine Anhaltspunkte. Eine ganz neutrale Waare ist dünnflüssig; dicke Pasten, wie sie von manchen Konsumenten vorgezogen werden, enthalten eine geringe Spur freier Säure. Für Export wird auch 100 %-iges Alizarin fabricirt, das theilweise durch Auflösen in Natronlauge und Wiederausfällen mit Säure etc. in 20 %-ige Paste übergeführt, oder dann in Form einer alkalischen Lösung direkt ins Färbebad gegeben und dort durch eine geeignete Säure gefällt wird.

Auch findet sich Alizarin in Mischung mit Stärke in Form von Stücken im Handel. Man hat auch andere Mittel zur Herstellung hochprocentiger bezw. trockner Waare angewendet[1]).

Reines Alizarin, sog. Alizarin mit Blaustich (Alizarin VI u. s. w.) färbt thonerdegebeizte Baumwolle blaustichig roth und mit Eisen gebeizte rein violett.

In der käuflichen Waare können neben Alizarin noch andere Körper: Anthrapurpurin, Flavopurpurin, sodann nicht färbende Substanzen wie Oxyanthrachinon, Anthraflavinsäure, Isoanthraflavinsäure etc. enthalten sein.

Zur Werthbestimmung begnügt man sich oft mit einer Probefärbung; für genauere Kenntniss der Beschaffenheit ist eine weiter gehende Untersuchung nothwendig.

Bestimmung des Trockengehaltes. Etwa 20 g der fraglichen Paste werden in einer gewogenen Platinschale im Luftbade bei 100 bis 110° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Durch Verbrennen des Rückstandes erhält man die Menge der Aschenbestandtheile.

Um Oxyanthrachinon (und Anthraflavin- bezw. Isoanthraflavinsäure) nachzuweisen löst man eine Probe mit Natronlauge, versetzt heiss mit Baryumchloridlösung und filtrirt den Niederschlag. Zum Filtrat setzt man bei Siedehitze Sodalösung, filtrirt wieder, lässt erkalten und säuert mit Salzsäure an. Oxyanthrachinon bezw. Anthra- oder Isoanthraflavinsäure scheiden sich in gelben Flocken aus.

Für die Musterfärbungen im Laboratorium bedient man sich am besten eines mit Beizen bedruckten Kattuns. Man findet gegenwärtig eigens für diesen Zweck präparirten Kattun im Handel, auf welchen die

[1]) S. Gnehm, „Anthracenfarbstoffe“ 1897, 33.

verschiedenen Beizen in gleich breiten, parallelen Streifen aufgedruckt sind. Gewöhnlich befindet sich darauf reine Thonerdebeize, reine Eisenbeize und ein Gemenge von beiden. Man schneidet einen solchen Kattunlappen quer durch diese Streifen in zwei genau gleiche Hälften, und färbt auf dieselben die zu vergleichenden Farbenmuster quantitativ aus.

Je nach Umständen wird die Probefärbung zweckmässiger auf türkischroth vorgebeizte Lappen oder Stränge ausgeführt. Hierbei kann dann auch das Verhalten der zu untersuchenden Waare bei der Avivage taxirt werden.

Darstellung. Das künstliche Alizarin wird durch Erhitzen der Anthrachinonmonosulfosäure mit kaustischem Natron unter Zusatz eines Oxydationsmittels (Kaliumchlorat oder Salpeter) dargestellt.

Das aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällte Alizarin wird sorgfältig ausgewaschen und in Teigform in den Handel gebracht.

Anthrapurpurin (Isopurpurin) 1.2.7-Trioxyanthrachinon.

Dasselbe krystallisirt in orangefarbenen wasserfreien Nadeln, welche sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwierig in Aether lösen. Es schmilzt über 330°. Die alkalische Lösung ist etwas röther, als die des Alizarins. Von dem Purpurin unterscheidet es sich durch die geringe Löslichkeit in siedender Alaunlösung. Es färbt auf Thonerdebeize etwas gelblicher roth, als das Alizarin, auf Eisenbeize erzeugt es ein graues Violett von geringem Werth.

Reines Anthrapurpurin ist in den Handelsmarken Alizarin G D, R X, Sx extra, Sx, R T, WG (für Wolle) enthalten.

Flavopurpurin 1.2.6-Trioxyanthrachinon.

Das reine Flavopurpurin krystallisirt in wasserfreien gelben Nadeln, welche sich fast nicht in Wasser, leicht in kaltem Alkohol, sowie in Eisessig lösen. Der Schmelzpunkt liegt über 330°.

Die Lösung in Alkalien ist röther als die des Isopurpurins. Beim Verdünnen mit Wasser wird sie schmutzig gelbroth. Kohlensaures Natron löst es mit gelbrother Farbe. Es erzeugt auf Thonerdebeize ein sehr gelbes Roth, auf Eisenbeize ein rothes Violett.

Das reine Flavopurpurin findet sich in den Handelsmarken Alizarin G I, R G, S D G, X, No. 10, F A, Alizarinroth W G G (für Wolle).

Alizarin, Anthrapurpurin und Flavopurpurin lassen sich durch die verschiedene Färbung ihrer alkalischen Lösungen unterscheiden. Alizarin giebt mit Tonerdebeizen die „blaustichigsten" Roth, die schönsten „Rosa" und „Violett". Anthrapurpurin liefert gelbere Töne als Alizarin, weniger gelbe als Flavopurpurin. Flavopurpurin liefert die gelbstichigsten Töne; die Färbungen des Letzteren werden aber beim Aviviren stärker angegriffen.

Zur Beurtheilung von Alizarinpaste empfiehlt Perkin[1]) folgendes Verfahren.

Man löst 5 g der Paste (20 %-ig) mit destillirtem Wasser zu 1 l, mischt 5 ccm davon mit 5 ccm einer 2 %-igen Potaschelösung, verdünnt auf 500 ccm und vergleicht die Färbung.

Bei einiger Uebung gelingt es leicht, auf diese Weise selbst sehr geringe Nüancenunterschiede zu erkennen, z. B. einen Zusatz von 3—5 % Anthrapurpurin zu Alizarin.

Auch die Zusammensetzung einer Paste kann bis zu einem gewissen Grade ermittelt werden, indem Mischungen von Alizarin mit Anthrapurpurin klare und helle, solche von Alizarin mit Flavopurpurin erheblich dunklere Lösungen geben.

Unter den Handelsprodukten finden sich auch zahlreiche Gemische dieser drei Oxyanthrachinone nach variablen Verhältnissen.

Alle diese Erzeugnisse werden nach dem beim „Alizarin" beschriebenen Verfahren geprüft.

Flavopurpurin und Isopurpurin entstehen durch Verschmelzen der beiden isomeren Anthrachinondisulfosäuren, und zwar entsteht das Flavopurpurin aus der α-Säure, das Isopurpurin aus β-Säure. Beide bilden häufige Gemengtheile des käuflichen Alizarins.

Purpurin (1 . 2 . 4-Trioxyanthrachinon).

Das Purpurin krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in langen, orangerothen Nadeln, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten und bei 100° unter Rothfärbung wasserfrei werden. Es sublimirt schon bei etwa 150° in rothen federartigen Nadeln und schmilzt bei 253°. In kochendem Wasser ist es viel löslicher als Alizarin, ebenso in Alkohol und Aether. Die Lösung in Alkalien ist roth, in dünnen Schichten purpurfarbig. Eine verdünnte alkalische Lösung wird an Luft und Licht sehr schnell gebleicht. Mit Kalk und Baryt giebt es in heissem Wasser völlig unlösliche Lacke. Kochende Alaunlösung nimmt das Purpurin ziemlich reichlich zu einer gelbrothen, stark fluorescirenden Flüssigkeit auf, aus der sich beim Erkalten ein Niederschlag abscheidet, welcher neben freiem Purpurin den Thonerdelack desselben enthält.

Wird die Lösung von Purpurin in Soda mit einer ungenügenden Menge von Alaun versetzt, so entsteht ein unlöslicher rosenrother Lack. Auf Thonerdebeizen erzeugt das Purpurin scharlach- bis dunkelrothe Töne, welche durch Seife besonders lebhaft werden.

Das künstliche Purpurin entsteht durch Oxydation des Alizarins mit Braunstein oder Arsensäure und Schwefelsäure und kommt unter der Bezeichnung „Alizarin No. 6" oder Purpurin in Form einer 20%-igen Paste in den Handel.

[1]) J. Chem. Ind. 1894, 496.

Es hat im Ganzen wegen seiner geringen Lichtechtheit und seines hohen Preises wenig Verwendung gefunden, umsomehr als man seine Nüance ebensogut mit dem leichter zugänglichen und solideren Isopurpurin herstellen kann.

Seines satten Chromlackes wegen findet es in der Baumwolldruckerei Anwendung.

Anthragallol (1 . 2 . 3-Trioxyanthrachinon).

Dieser Körper entsteht durch Einwirkung von Benzoësäure auf Gallussäure bei Gegenwart wasserentziehender Mittel.

Das Anthragallol fixirt sich auf Chrombeize mit tief brauner Farbe und findet unter dem Namen „Anthracenbraun" oder „Alizarinbraun" ziemlich starke Verwendung in der Wollfärberei. Es stellt eine dunkelbraune Paste dar.

Das Anthragallol ist in koncentrirter Schwefelsäure, sowie in Alkalien mit brauner Farbe löslich.

Alizarinorange (β-Nitroalizarin).

Das β-Nitroalizarin bildet gelbliche Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 244°. Es sublimirt unter theilweiser Verkohlung in gelben Blättchen. In Betreff seiner Löslichkeit in Wasser, Alkohol, Eisessig etc. verhält es sich dem Alizarin sehr ähnlich. Seine Salze lösen sich mit purpurrother Farbe in Wasser, werden jedoch durch einen Alkaliüberschuss gefällt. Das Nitroalizarin giebt mit Kalk und Baryt braune Lacke. Es erzeugt auf Thonerdebeize ein röthliches Orange, auf Eisenbeize ein rothes Violett.

Es bildet den Hauptbestandtheil der unter der Bezeichnung Alizarinorange A, D, Alizarin O R, O G etc. im Handel befindlichen Produkte, die eine bräunlichgelbe Paste darstellen.

Darstellung. Das β-Nitroalizarin entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Alizarin, welches zu diesem Zweck entweder in Eisessig oder Nitrobenzol suspendirt, oder in dünnen Schichten ausgebreitet wird.

Dem vorigen ähnlich ist:

Alizaringelb G (Höchst; β-Nitroflavopurpurin).

Alizarinmarron (B. A. S. F.) ist eine dunkelrothbraune 20 %-ige Paste, die wahrscheinlich aus einem Gemisch verschiedener Amidoalizarine mit Amidopurpurin besteht. Löst sich in Natronlauge mit violetter Farbe und färbt auf Thonerdebeize in Bordeaux-Tönen, mit Chrombeizen in tiefbraunen Nüancen.

Alizaringranat R (Höchst) und ***Alizarinkardinal*** (Bayer) bestehen aus α-Amidoalizarin und stellen rothbraune Pasten dar. Der Thonerdelack ist violettroth; der Chromlack stahlblau.

Alizarinroth S, Alizarin WS ist das Natriumsalz der Alizarin-

monosulfosäure und findet sich im Handel als orangefarbiges Pulver, das sich in Wasser und Alkohol mit röthlichgelber Farbe löst. Die Lösung wird durch Salzsäure heller, durch Natronlauge violett gefärbt. Konc. Schwefelsäure giebt eine gelbrothe Lösung. Eignet sich zum Färben gebeizter Wolle. Der Thonerdelack ist lebhaft scharlachroth; mit Chrombeize lassen sich braune, mit Eisen violette und mit Zinn orangegelbe Färbungen erzeugen.

Aehnliche Farbstoffe sind Alizarin 2 S (Natriumsalz der Anthrapurpurinmonosulfosäure) und Alizarin 3 S (Natriumsalz der Flavopurpurinmonosulfosäure), welche in gelbstichigeren Tönen anfärben.

Alizarinbordeau B (Bayer) ist ein Tetraoxyanthrachinon und wird durch Behandeln von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure und darauffolgendes Verseifen des zuerst entstandenen Tetraoxyanthrachinonschwefelsäureesters dargestellt. Das Handelsprodukt ist eine braunrothe Paste, die sich in Natronlauge mit rothvioletter Farbe löst. Wird in der Baumwoll- und Wollfärberei gebraucht. Die Thonerdelacke sind bordeauxroth, die Chromlacke violettblau und sehr echt gegen Licht, Seife und Säuren.

Verwandte Verbindungen finden sich als Bordeaux „G", „B D", „G G", „G D", „G D D" im Handel, und werden namentlich in Verbindung mit Chrombeizen in der Wollfärberei gebraucht.

Alizarincyanin R (Bayer). Zur Darstellung dieses Farbstoffes wird Alizarinbordeaux in schwefelsaurer Lösung mit Braunstein oxydirt und das gebildete Zwischenprodukt mit verdünnten Säuren zersetzt. Dabei bildet sich Pentaoxyanthrachinon.

Das Handelsprodukt ist eine dunkelbraune Paste, die in Wasser unlöslich, dagegen in Natronlauge mit blauer Farbe löslich ist. Salzsäure fällt aus der alkalischen Lösung den Farbstoff als dunkelblauen Niederschlag. Auf chromgebeizter Wolle entstehen Lacke, die denen des Alizarinblaus sehr ähnlich sind.

Alizarincyanin G (Bayer). Der Farbstoff bildet sich beim Behandeln des bei der Darstellung von Alizarinpentacyanin R auftretenden Zwischenproduktes mit Ammoniak. Das Handelsprodukt stellt eine schwarze, in Wasser unlösliche Paste dar, die sich in Natronlauge oder Ammoniak mit blaugrüner Farbe auflöst. In konc. Schwefelsäure ist der Farbstoff mit rother Farbe löslich. Chromgebeizte Wolle wird in grünstichig blauen Tönen angefärbt. Die Färbungen zeichnen sich durch grosse Licht- und Alkaliechtheit aus.

Von Alizarincyaninen kommen weitere Marken: 2 R, 3 R, R A, R A extra, 3 R A, R G, G, G extra, G G, W R R, W R B, G S extra, 3 R S, R S, R extra, R R, P in den Handel.

Alizarinviridin in Teig (Bayer) giebt einen grünen Chrom-

lack. Eignet sich speciell auch für Baumwolldruck auf geöltem, wie ungeöltem Stoff.

Alizarincyaningrün (Bayer)[1]) findet sich im Handel in Form einer schwarzen kochsalzhaltigen Paste, die in Wasser und Alkohol wenig mit grüner Farbe löslich ist. Salzsäure und Natronlauge verändern die Farbe der wässerigen Lösung nicht. Setzt man einen Ueberschuss an Säure zu, so entsteht ein Niederschlag und die Flüssigkeit wird gelblichgrün. Der von Kochsalz befreite und getrocknete Farbstoff ist ein dunkel blauschwarzes Pulver, das sich in koncentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe auflöst. Beim Zugiessen von Wasser wird die Lösung grün und der Farbstoff fällt aus.

Kann auf Wolle aus saurem Bade und mit Hülfe von Chrombeizen fixirt werden.

Alizarincyaningrün G extra und E kommen auch in Pulverform in den Handel.

Alizarincyaninschwarz G (Bayer) stellt eine dunkelbraune, in Wasser unlösliche Paste dar. Beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure entsteht eine violettrothe Lösung; überschüssige Salzsäure scheidet orangerothe Flocken ab. Natronlauge präcipitirt aus der salzsauren Lösung schwärzliche Flocken. Der trockne Farbstoff löst sich in konc. Schwefelsäure mit violetter Farbe; die Lösung scheidet beim Verdünnen mit Wasser orangerothe Flocken ab. Er liefert auf Chrombeizen ein sehr licht- und walkechtes Schwarz und gehört, wie das Alizarinblauschwarz, wahrscheinlich zu den Anthradichinonen.

Anthracenblau WR (Badische) bildet sich durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf 1.5-Dinitroanthrachinon und besteht aus Hexaoxyanthrachinon. Das Handelsprodukt ist eine schwarzbraune in Wasser unlösliche Paste, die in Natronlauge mit blauer Farbe löslich ist. Mit konc. Schwefelsäure giebt der trockne Farbstoff eine braunviolette fluorescirende Lösung. Chromgebeizte Wolle wird rothstichigblau gefärbt. Aehnliche Farbstoffe sind: Anthracenblau WG (färbt grünlichblau); Anthracenblau WB (färbt rein blau); Anthracenblau WRR, Anthracendunkelblau W.

Ferner die in Wasser löslichen Marken:

Anthracenblau SWG (grünlichblau); SWB (rein blau) und SWR (röthlichblau).

Ein hierher gehöriges Produkt ist wahrscheinlich auch das ***Brillantalizarincyanin R*** (Bayer).

Säurealizarinblau BB und GR (Höchst) (Natriumsalz der Hexaoxyanthrachinondisulfosäure) entstehen durch Kochen von Diamido-

[1]) Rev. G. Mat. Col. 1897, 81.

anthrachrysondisulfosäure mit Alkalien und färben Wolle aus saurem Bade roth an. Durch Nachbehandeln mit Fluorchrom wird die Färbung blau. Die Handelswaare (Pulver) löst sich in Wasser mit rother Farbe. Natronlauge macht die Lösung blauviolett; durch einen Ueberschuss wird der Farbstoff ausgefällt. Salzsäure bewirkt in der wässerigen Lösung keine Aenderung. Mit konc. Schwefelsäure bildet sich eine rothstichigblaue Lösung.

Säurealizaringrün B und G (Höchst) (Natriumsalz der Disulfhydroanthrachrysondisulfosäure) bildet sich durch Reduktion der Dinitroanthrachrysondisulfosäure in alkalischer Lösung mit Schwefelnatrium. Wolle wird in saurem Bade grünblau gefärbt. Durch Nachbehandlung mit Fluorchrom oder Kaliumbichromat kann ein auch bei künstlicher Beleuchtung lebhaftes Grün erhalten werden.

Stellen röthlich- oder grünlichschwarze Pulver dar, die wässerige Lösung besitzt blaugrüne Farbe, die durch Natronlauge in Violett umschlägt. Salzsäure macht röther. Mit konc. Schwefelsäure bildet sich eine blaue bezw. rothe Lösung, die beim Verdünnen violett wird.

Alizarinblau (B. A. S. F.) (Dioxyanthrachinonchinolin).

Das reine Alizarinblau bildet braune, kupferglänzende Krystallnadeln, welche bei 270° schmelzen und sich unter theilweiser Zersetzung sublimiren lassen. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich wenig in Alkohol, leicht in Amylalkohol und Eisessig. Es besitzt sowohl den Charakter einer schwachen Säure, als den einer schwacher Base. Alkalien lösen es, wenn ein Ueberschuss derselben vermieden wurde, mit blauer Farbe. Ueberschüssige Alkalilauge fällt daraus die Salze in Form von grünen Flocken. In starken Säuren löst es sich mit rother Farbe, die entstandenen Salze werden jedoch bereits durch Wasser zersetzt. Zinkstaub bewirkt in alkalischer Lösung die Bildung einer löslichen Küpe.

Das Alizarinblau bildet mit Natriumbisulfit eine wasserlöliche Verbindung und kommt jetzt ausschliesslich in Form derselben zur Verwendung.

Diese Verbindung kommt unter dem Namen ***Alizarinblau S*** in Form eines braunen Krystallpulvers in den Handel, welches in Wasser leicht mit röthlicher Farbe löslich ist.

Das Alizarinblau dient hauptsächlich zum Färben der mit Chrom gebeizten Wolle, auch in der Druckerei findet es Verwendung. Man benutzt für letztere Zwecke hauptsächlich die Bisulfitverbindung, das Alizarinblau S.

Man druckt diese Verbindung mit Chromacetat auf und erhält durch Dämpfen den betreffenden Metalllack, welcher sich auf der Faser fixirt. Die Nüance ist ein indigoähnliches Blau.

Darstellung. Das Alizarinblau entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von β-Nitroalizarin (oder β-Amidoalizarin und Nitrobenzol), Glycerin und Schwefelsäure auf etwa 150°.

Alizaringrün S (Höchst) ist die Bisulfiverbindung des α-Alizarinchinolins und entsteht analog dem Vorigen aus α-Amidoalizarin. Das Handelsprodukt ist entweder eine violettblaue Paste oder ein dunkelgefärbtes Pulver; es löst sich in Wasser mit violettrother Farbe, ist dagegen in Alkohol unlöslich. Natronlauge erzeugt eine rothe Lösung. Mit konc. Schwefelsäure bildet sich eine rothe Lösung, aus der beim Verdünnen der Farbstoff in blaugrünen Flocken ausfällt. Giebt mit Chrom und namentlich mit Nickelbeizen grüne Lacke von bedeutender Echtheit.

Alizaringrün S in Teig (B. A. S. F.). Darstellung. Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Alizarinblau entsteht „Alizarinblaugrün"; erwärmt man das Reaktionsprodukt mit gewöhnlicher Schwefelsäure, so bildet sich ein Gemisch aus Tri- und Tetraoxyanthrachinonchinolin und deren Sulfosäuren. Im Handelsprodukt, einer gelbbraunen Flüssigkeit, liegt die Bisulfitverbindung vor. Beim Erhitzen für sich oder noch besser mit Salzsäure zersetzt sich die Doppelverbindung unter Abscheidung des Alizaringrüns. Natronlauge giebt mit der Handelswaare eine violette Lösung. Giebt mit Chrombeizen blaugrüne Lacke.

Alizaringrün SW in Teig und in Pulver wird speciell für Woll-Färberei und -Druckerei herausgegeben.

Aehnlich dargestellt wird

Alizarinindigoblau S (B. A. S. F.). Das Handelsprodukt ist die Natriumbisulfitverbindung von Alizarinindigoblau und bildet eine dunkle gelblichrothe Flüssigkeit. Beim Kochen derselben scheidet sich Alizarinindigoblau aus. Mit Natronlauge entsteht eine blaue Lösung. Der Chromlack ist indigoblau. Für die Wollfärberei eignen sich besonders die Marken ***Alizarinindigoblau S W; S M W.***

Alizarinschwarz P (Höchst) ist Flavopurpurinchinolin und bildet sich, analog dem Alizarinblau, aus β-Nitroflavopurpurin. Das Handelsprodukt ist eine grünlichschwarze Paste, die in Alkohol schwer löslich, in Wasser unlöslich ist. Mit Natronlauge entsteht eine schmutziggrüne Lösung. Der Farbstoff ist für Baumwolldruck und Wollfärberei bestimmt. Der Chromlack ist grau bis schwarz gefärbt.

Alizarinschwarz S (Höchst) ist die Bisulfitverbindung der P-Marke. Stellt eine braune Lösung dar, welche durch Zusatz von Natronlauge schwarzviolett wird. Salzsäure erzeugt eine schwarze Fällung. Ist für die Druckerei bestimmt.

2. Naphtalinfarbstoffe.

Naphtazarin (Dioxynaphtochinon) wird durch Erhitzen von Dinitronaphtalin mit einer Schwefelsesquioxydlösung (Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure) dargestellt. Das Handelsprodukt, ***Alizarinschwarz S, S W, S R W, W R, Naphtazarin S, Alizarinblauschwarz R W***, ist die Bisulfitverbindung des hierbei gebildeten Dioxynaphtochinons. Die Handelswaare ist eine braune Paste (oder ein dunkel gefärbtes Pulver). Sie löst sich in kaltem Wasser nicht, dagegen in heissem mit brauner Farbe; in Alkohol ist sie mit gelbbrauner Farbe und grüngelber Fluorescenz und in Natronlauge mit schön blauer, in Salzsäure mit braunrother Farbe löslich. Mit konc. Schwefelsäure bildet sich eine schmutziggelbgrüne Lösung, die beim Erhitzen unter Entwicklung von schwefliger Säure roth wird und beim Verdünnen einen schwarzen Niederschlag giebt. Der Chromlack ist schwarz gefärbt und zeichnet sich durch grosse Echtheit gegen Licht, Luft, Walke und Säuren aus.

Echtschwarz B (B. A. S. F.).

Darstellung. $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin wird mit einer wässerigen Lösung von Schwefelnatrium behandelt. Das Handelsprodukt ist eine schwarzblaue, in Wasser und Alkohol unlösliche Paste, die beim Erwärmen mit Natronlauge eine violette Lösung liefert. Ungebeizte Baumwolle wird im alkalischen Bade echt schwarz gefärbt.

Echtschwarz B S (B. A. S. F.) ist das Einwirkungsprodukt von Alkalien auf Echtschwarz B. Kommt als blauschwarze Paste in den Handel, die sich in Wasser mit violettblauer Farbe auflöst. Aus der Lösung wird der Farbstoff durch Säuren gefällt. Der trockene Farbstoff ist in konc. Schwefelsäure mit schmutziggrüner, in Alkohol mit violettblauer Farbe löslich.

Baumwolle und Seide werden schon in der Kälte schwarz gefärbt.

3. Chinonoxime.

Dinitrosoresorcin (Dichinoyldioxim).

Das durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcin entstehende Dinitrosoresorcin besitzt die Eigenschaft, Eisenbeize mit dunkelgrüner Nüance anzufärben und findet deshalb Verwendung im Kattundruck und in der Färberei. Es kommt unter dem Namen „Solidgrün o“, „Chlorin“, „Echtgrün“ und anderen Bezeichnungen in Pastenform in den Handel.

Das Dinitrosoresorcin ist im reinen Zustande fast farblos und in Wasser wenig löslich, in Alkalien löst es sich mit schwach gelblicher Färbung. Mit Eisenvitriollösung erzeugt es einen tief dunkelgrünen

Niederschlag, namentlich bei Gegenwart von Natriumacetat. Derselbe wird von Salzsäure hellgelb gelöst. Man färbt die mit Eisenbeize behandelte Baumwolle oder Wolle in schwach essigsaurem Bade.

Gambin G, Y, Elsässergrün J ist das Einwirkungsprodukt von salpetriger Säure auf β-Naphtol (β-Naphtochinonoxim) und giebt mit Eisenbeizen ebenfalls grüne Lacke. Es stellt eine olivengrüne Paste dar, die in Wasser wenig, in Alkalien mit gelber Farbe und grüngelber Fluorescenz löslich ist. Diesem ähnlich sind ***Gambin R*** (α-Naphtochinonoxim); ***Gambin B*** oder ***Dioxin*** (aus 2,7 Dioxynaphtalin und salpetriger Säure).

Das Eisensalz des letzteren Farbstoffes liegt wahrscheinlich im ***Walkgrün S*** (Leonhardt) vor, welches Wolle ohne Beizen anfärbt.

Naphtolgrün B (Cassella) ist das Eisenoxydulnatronsalz der Nitroso-β-Naphtolmonosulfosäure. Das Handelsprodukt ist ein dunkelgrünes Pulver, das sich in Wasser mit hellgrüner Farbe löst. Salzsäure bewirkt keine Veränderung; Natronlauge färbt blaugrün. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine braungelbe Lösung. Färbt Wolle in saurem Bade grün.

VII. Chinonimidfarbstoffe.

1. Indophenol.

Indophenol (Durand).

Dieser durch gemeinsame Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin und α-Naphtol dargestellte Farbstoff wird ausschliesslich, der Indigküpe analog, in Form seiner alkalilöslichen Leukoverbindung auf der Faser applicirt. Letztere wird durch Oxydation an der Luft oder mit Hülfe eines Oxydationsmittels in den unlöslichen Farbstoff verwandelt.

Das Handelsprodukt bildet meist ein braunschillerndes Pulver, welches sich nicht in Wasser, ziemlich leicht mit blauer Farbe in Weingeist und Benzol löst.

Die alkoholische Lösung färbt sich durch Säuren roth. Ein Säureüberschuss zersetzt beim Erwärmen das Indophenol unter Entfärbung. Alkalien stellen die Farbe nicht wieder her, ein Verhalten, welches zur sicheren Erkennung des Körpers dient.

Ohne diese Säureempfindlichkeit würde der Farbstoff durch seine Licht- und Seifenechtheit dem Indigo eine bedeutende Konkurrenz machen.

Das Indophenol kommt ausserdem in Form seiner Leukoverbindung als Paste in den Handel.

Indophenol findet in der Druckerei, ausserdem aber in der Färberei in Form einer mit Indigo gemischten Küpe Verwendung.

2. Thiazime.

Methylenblau. Das Chlorzinkdoppelsalz, welches den Hauptbestandtheil des Handelsproduktes bildet, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, kupferglänzenden Prismen. Es ist ebenfalls in Wasser leicht löslich und wird daraus, namentlich bei Gegenwart von überschüssigem Chlorzink, durch Kochsalz abgeschieden.

Das Methylenblau besitzt in Lösung eine reine, grünstichige blaue Farbe. Verdünnte Säuren, sowie Ammoniak verändern dieselbe nicht. Natronlauge bewirkt in verdünntem Zustande eine blaue Fällung, bei Anwendung von koncentrirter Lauge ist diese schwach röthlich-violett gefärbt. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelbgrüner, koncentrirte Salzsäure mit schwach blaugrüner Farbe. Zusatz von Wasser stellt das ursprüngliche Blau wieder her. Reducirende Agentien, wie Schwefelammonium, Salzsäure und Zinkstaub, entfärben die blaue Lösung schnell. Die Farbe kehrt an der Luft langsam wieder zurück, augenblicklich, wenn man der sauren Lösung ein Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Kaliumbichromat) hinzufügt. Letzteres Verhalten gestattet, namentlich den Farbstoff auf dem Gewebe zu erkennen. Schwefelammonium erzeugt auf diesem sofort einen weissen Fleck, welcher nach dem Ansäuern sich sehr langsam von selbst, beim Betupfen mit Eisenchlorid augenblicklich wieder blau färbt.

Das Methylenblau ist ein sehr werthvoller Farbstoff, welcher namentlich in der Baumwollen-Färberei und -Druckerei eine wichtige Rolle spielt. Auf Wolle und Seide erzeugt es direkt schön grünlichblaue Töne. Mit Tannin gebeizte Baumwolle nimmt dadurch eine etwas matte indigoartige Nüance an, welche in der Färberei sehr beliebt ist. An Lichtechtheit soll es das Indigoblau übertreffen.

Darstellung. Dimethylparaphenylendiamin wird bei Gegenwart von Dimethylanilin und unterschwefligsaurem Natron oxydirt.

Gegen Reagentien verhalten sich ähnlich:

Gentianin (Geigy), ist das Chlorzinkdoppelsalz des Dimethylthionins und färbt tanningebeizte Baumwolle blauviolett.

Aethylenblau (Oehler), ***Thioninblau*** (Höchst), ***Toluidinblau, Neumethylenblau W*** (Cassella).

Thiokarmin R (Cassella), ist das Natriumsalz der Diäthyldibenzylthionindisulfosäure. Der Farbstoff kommt als blaues Pulver oder als Paste in den Handel. Er löst sich in Wasser mit blauer Farbe; Salzsäure bewirkt keine Veränderung; Natronlauge macht die Lösung beim Erwärmen violett. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine grüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser blau wird. Thierische Fasern werden in saurem Bade indigoblau gefärbt, doch sind die Färbungen lichtempfindlich.

Indochromogen S (Sandoz), (Sulfoxyindophenolthiosulfosäure der Naphtalinreihe); ist ein dunkelblaues Pulver, das sich in Wasser mit rothvioletter Farbe löst. Salzsäure giebt eine gelbbraune Lösung; Natronlauge macht schmutzigviolett, beim Kochen unter Thiazinbildung blau. Lösung in konc. Schwefelsäure grüngelb, beim Verdünnen rothviolett.

Anwendung: Indochromogen S giebt auf Baumwolle, die mit alkalischem Türkischrothöl vorgeflatscht wurde, beim Drucken unter Zusatz von Chrombeizen oder gemischte Chrom-Calciumbeizen bei nachherigem Dämpfen sehr lebhafte blaue Chromlacke der Thiazinfarbstoffreihe, wie sie sich durch direkten Aufdruck der fertig gebildeten entsprechenden Thiazine sonst nicht erhalten lassen. Mit Indochromogen S und Chrom-Calciumacetat geflatschte Waare lässt sich auch gut mit Ferrocyankaliumchloratätze weiss resp. bunt ätzen.

Indochromin T (Sandoz), ***Brillantalizarinblau*** (Bayer). (Beizenziehender Thiazinfarbstoff der Naphtalinreihe).

Das Handelsprodukt bildet ein dunkles, bronzeglänzendes Pulver oder dann eine Paste, aus bronzeglänzenden Nädelchen. In Wasser mit reinblauer Farbe löslich, Salzsäure scheidet aus dieser Lösung einen blauvioletten Niederschlag ab. Natronlauge giebt im Ueberschuss einen blauen Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine gelbgrüne Lösung, aus der beim Verdünnen ein violetter Niederschlag gefällt wird.

Anwendung. Giebt auf Chrombeizen aus schwach essigsaurem Bade schön grünblaue Färbungen, von denen sich namentlich diejenigen auf Wollfaser durch eine sehr grosse Walk und Lichtechtheit auszeichnen.

Wird auch im Baumwolldruck mit Chromacetat auf geölten Stoff verwendet, giebt dabei aber weniger lebhafte Nüancen als Indochromogen S.

Methylengrün (Höchst) (Mononitromethylenblau).

Darstellung. Methylenblau wird in saurer Lösung mit salpetriger Säure behandelt.

Das Handelsprodukt ist ein dunkelbraunes Pulver, das in Wasser mit grünblauer Farbe löslich ist. Durch Salzsäure wird die Lösung grünstichiger; Natronlauge fällt violette Flocken. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine grüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser blau wird.

3. Oxazime und Oxazone.

Capriblau GN (Leonhardt) entsteht durch Behandlung von Nitrosodimethylanilin-Chlorhydrat mit Dimethyl-m-Amidokresol. Das

Handelsprodukt, grünglänzende Kryställchen, ist das Chlorzinkdoppelsalz der Dimethylphenylammoniumdimethylamidotolyloxazins; es löst sich in Wasser und in Alkohol mit blauer Farbe. Salzsäure macht die Lösung roth; Natronlauge erzeugt einen violetten Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine grüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser roth wird. Erzeugt auf Seide und tannirte Baumwolle ein sehr grünstichiges Blau. Ihm nahe verwandt sind ***Kresylblau BB*** und ***Kresylviolett B*** und ***BB*** der gleichen Firma.

Brillant-Kresylblau 2B (Leonhardt)[1]) entsteht aus Nitrosodimethyl-m-Amido-Kresol und Benzyl-m-Amidodimethyl-o-toluidin und ist in kaltem Wasser und Alkohol mit blauer Farbe löslich. Mit Salzsäure entsteht eine braungelbe, mit Natronlauge eine gelblichrothe Färbung. In koncentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit gelblichgrüner Farbe; beim Verdünnen geht sie durch braungelb in blau über; eine Mischung von Zinnsalz und Salzsäure bewirkt sofortige Entfärbung.

Kann zum Färben von tannirter Baumwolle und von Seide benutzt werden und liefert sehr reine blaue Töne.

Meldolablau (Naphtolblau, Neublau, Echtblau).

Dieser schon vor längerer Zeit von Meldola durch Einwirkung Nitrosodimethylanilin auf β-Naphtol dargestellte Farbstoff hat seit einigen Jahren Anwendung in der Baumwollfärberei- und Druckerei gefunden. Das Handelsprodukt (Chlorzinkdoppelsalz) bildet ein braunes, krystallinisches Pulver, dessen Staub die Schleimhäute in hohem Grade reizt. Es löst sich leicht mit blauvioletter Farbe in Wasser mit grünlichblauer in koncentrirter Schwefelsäure.

Auf tannirter Baumwolle erzeugt es ein violettstichiges Graublau, welches ziemlich licht- und seifenecht ist.

Muscarin (Durand), entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf 2,7-Dioxynaphtalin.

Das Handelsprodukt ist ein braunviolettes Pulver, welches in kaltem Wasser schwer, leicht dagegen in heissem Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen violettblauen Niederschlag; Natronlauge giebt eine bräunlichgelbe Lösung. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine blaustichig grüne Lösung, aus der durch Wasser violette Flocken gefällt werden. Tannirte Baumwolle wird blau gefärbt.

Nilblau A (B. A. S. F.).

Darstellung. Man lässt salzsaures Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol auf α-Naphtylamin einwirken.

---

[1]) Rev. Mat. Col. **1899**, 56.

Das Handelsprodukt ist ein bronzeglänzendes Pulver, das in warmem Wasser und in Alkohol mit blauer Farbe löslich ist. Aus der warmen Lösung wird durch Salzsäure das Chlorhydrat in Nädelchen ausgefällt. Verdünnte Natronlauge erzeugt in der wässerigen Lösung einen rothen Niederschlag; schüttelt man mit Aether, so nimmt er eine orange Färbung an und zeigt grüne Fluorescenz. Konc. Schwefelsäure giebt eine grüne Lösung, die beim Verdünnen grün und zuletzt blau wird.

Färbt tannirte Baumwolle und Seide blau.

Diesem ähnlich färben ***Nilblau 2 B*** (aus salzsaurem Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol und Benzyl-α-Naphtylamin) und ***Nilblau R.***

Neumethylenblau G G (Cassella) wird hergestellt durch Einwirkung von Dimethylamin auf Meldolablau und darauffolgende Oxydation.

Ist ein graues Pulver, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst. Ueberschüssige Salzsäure färbt braun, Natronlauge erzeugt einen schwarzblauen Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine braune Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser blau wird.

Tannirte Baumwolle wird grünstichig blau gefärbt.

Ein analoger Farbstoff ist ***Metaminblau B***, der aus Meldolablau und Dimethyl-p-Phenylendiamin entsteht.

Fluorescirendes Blau entsteht durch Bromiren des Resorufins. Das Handelsprodukt ist eine olivenbraune, kleine grüne Krystalle (Ammoniaksalz) enthaltende Flüssigkeit von 10% Farbstoffgehalt. Löst sich beim Kochen mit Wasser. Die Lösung besitzt violette Farbe und starke Fluorescenz. Mit Salzsäure entsteht in derselben ein brauner Niederschlag; Natronlauge ist ohne Einwirkung. In konc. Schwefelsäure löst sich der trockne Farbstoff mit blauer Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder ausgefällt.

Färbt Seide und Wolle aus saurem Bade in graublauen Tönen mit rothbrauner Fluorescenz.

Alizaringrün G (Dahl).

Darstellung. Man lässt β-Naphtochinonsulfosäure in alkalischer Lösung auf 1 Amido- 2 Naphtol- 6 Sulfosäure einwirken.

Die Handelswaare ist ein braunschwarzes, in heissem Wasser mit grüner Farbe lösliches Pulver. Salzsäure macht die Lösung roth und giebt einen rothen Niederschlag. Natronlauge erzeugt ebenfalls einen Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine blaugrüne Lösung, die beim Verdünnen einen rothen Niederschlag giebt.

Färbt mit Chrombeizen grün.

Alizaringrün B leitet sich von der 2 Amido- 1 Naphtol- 4 Sulfosäure ab.

Gallocyanin (Solidviolett).

Dieser Farbstoff entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure.

Er kommt für den Kattundruck und in der Wollfärberei zur Verwendung und wird in Form seines Chromoxydlacks auf der Faser fixirt.

Das Gallocyanin kommt als Pulver oder in Teigform in den Handel. Es ist wenig löslich in Wasser und Weingeist. Es besitzt sowohl die Eigenschaften einer schwachen Base, als die einer Säure. Verdünnte Salzsäure löst es schwierig mit röthlicher, freie und kohlensaure Alkalien leicht mit violetter Farbe. Essigsäure scheidet es aus dieser Lösung ab. Durch koncentrirte Schwefelsäure wird es blau gelöst. Das Gallocyanin erzeugt auf Chromoxydbeize ein schönes blaustichiges, sehr beständiges Violett.

Gallocyanin B S ist die Bisulfitverbindung des Gallocyanins.

Brillant-Gallocyanin (Durand) giebt lebhaftere und blaustichigere Färbungen und ist leichter löslich.

Prune (Sandoz). Darstellung. Man lässt Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf Gallussäuremethyläther einwirken.

Das Handelsprodukt ist ein dunkelbraunes Pulver oder bildet eine Paste. Zum Unterschied vom Gallocyanin ist der Farbstoff in Wasser leicht löslich. Durch Salzsäure wird die Lösung roth; Natronlauge erzeugt zuerst einen Niederschlag, giebt aber schliesslich eine violette Lösung. Mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser roth wird. Färbt chromgebeizte Wolle und Baumwolle blau-violett und kann auf Baumwolle auch mit Tannin fixirt werden.

Delphinblau (Sandoz) entsteht durch Sulfiren des durch Behandeln von Gallocyanin mit Anilin gebildeten Anilids.

Im Handel findet sich der Farbstoff als dunkler Teig (freie Sulfosäure) oder als braunes Pulver (Ammoniaksalz). Letzteres löst sich in Wasser, ersteres in Ammoniak oder verdünnter Natronlauge mit violettblauer Farbe. Salzsäure färbt Fuchsinroth und erzeugt eine dunkle, flockige Ausscheidung. Durch Natronlauge wird ein schmutzigvioletter, in Wasser löslicher Niederschlag erzeugt. Koncentrirte Schwefelsäure giebt eine rothviolette Lösung, die beim Verdünnen unter Abscheidung blauer Flocken eine rothe Farbe annimmt.

Färbt Wolle aus saurem Bad. Wird aber meistens mit Chrombeizen fixirt und liefert dann grünstichigblaue Lacke.

Gallaminblau (Geigy) bildet sich durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf Gallaminsäure.

Das Handelsprodukt stellt eine grüngraue Paste dar, die in kochendem Wasser nur wenig mit grünblauer Farbe löslich ist. Salzsäure löst

mit rother, Natronlauge mit violetter Farbe. Mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht eine rothe Lösung, die in dünner Schicht grün erscheint; beim Verdünnen mit Wasser bleibt sie roth.

Chrom gebeizte Wolle wird blauviolett (ähnlich wie mit Gallocyanin) angefärbt.

Correïn R R (Durand), ***Cölestinblau B*** (Bayer). Darstellung. Man lässt salzsaures Diäthylamidoazobenzol oder Nitrosodiäthylanilin auf Gallamid einwirken.

Stellt ein grünschwarzes, in Wasser mit violettblauer Farbe lösliches Pulver dar. Salzsäure macht die Lösung roth. Natronlauge giebt eine blauviolette Lösung. Koncentrirte Schwefelsäure bildet eine blaue Lösung, die beim Verdünnen roth wird. Giebt mit Chrombeizen rothstichigblau gefärbte Lacke.

Correïn A R entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Correïn und Ueberführen des entstandenen Einwirkungsproduktes in eine Sulfosäure.

Aehnliche Produkte liegen im ***Gallanilindigo P*** und ***Gallanilindigo P S*** vor.

Phenocyanin (Durand). Soll durch Einwirkung von Resorcin auf einen Oxazinfarbstoff dargestellt werden und ist ein gelbgrüner, in Wasser und Alkohol unlöslicher Teig, der sich jedoch in Alkalien mit brauner Farbe auflöst.

Mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht eine braune Lösung, die allmählich blau wird. Wird namentlich zum Druck empfohlen.

Gallazin A (Durand). Bildet sich durch Behandeln von Gallocyanin mit β-Naphtolsulfosäure S und darauf folgende Oxydation.

Das Handelsprodukt bildet eine braune Paste, die in Wasser und Alkohol beinahe unlöslich ist. Natronlauge löst mit violetter Farbe. Mit koncentrirter Schwefelsäure bildet sich eine blaue Lösung.

Chromgebeizte Wolle wird blau gefärbt.

Gallanilgrün (Durand). Zur Darstellung dieses Farbstoffes wird das Einwirkungsprodukt von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Tanninaninid mit Anilin behandelt, dann sulfirt und nitrirt.

Das Handelsprodukt ist eine braune Paste oder ein bronzeglänzendes Pulver, das in Wasser mit blaustichiggrüner Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der Lösung einen blauen Niederschlag; Natronlauge zieht die Farbe nach roth hin und erzeugt schliesslich einen Niederschlag. Koncentrirte Schwefelsäure giebt eine rothe Lösung, die beim Verdünnen durch Bildung eines Niederschlages getrübt wird. Chromgebeizte Wolle wird grün gefärbt.

Indalizarin R, 2 R, J, J R [Durand, Huguenin & Co.][1])

[1]) Rev. Mat. Col. **1899**, 250.

(R und 2 R sind grüngraue Pasten; J ist eine grünliche Flüssigkeit; J R eine grünliche Paste). Sind Bisulfitverbindungen von Leukokörpern. Werden mit Chrombeizen z. B. Chromacetat oder Chrombisulfit fixirt. In kaustischer Soda- und in Natriumacetatlösung sind die Farbstoffe löslich; die Lösungen färben sich beim Stehen an der Luft schnell blau. In Schwefelsäure mit blassbrauner (R), violettbrauner (2 R), röthlichbrauner (J) und violettbrauner (J R) Farbe löslich; durch Zusatz von MnO_2 wird die Farbe violett. (R) oder blauviolett (2 R, J und J R). Schwefelsäure und nachheriger Zusatz von Wasser macht bei allen vier Marken violett.

VIII. Azinfarbstoffe.

1. Eurhodine.

Durch gemeinsame Oxydation von Dimethyl-p-phenylendiamin und m-Phenylen- bezw. m-Toluylendiamin entstehen ***Neutralviolett*** und ***Neutralroth*** (Cassella), Farbstoffe, welche tannirte Baumwolle rothbraun und violett anfärben. Sie stellen schwarzgrüne Pulver dar, die sich in Wasser mit violettrother Farbe lösen. Mit Salzsäure wird die Farbe ins Blaue gezogen; Natronlauge erzeugt Niederschläge. Mit koncentrirter Schwefelsäure bilden sich grüne Lösungen, die beim Verdünnen mit Wasser roth werden.

2. Safranine.

Safranin (Safranin T; G 000; G extra u. s. w.).

Ist eine starke Base, deren Salze schön rothe Farbstoffe darstellen. Das übliche Handelsprodukt ist das Chlorhydrat. Es bildet dieses in reinem Zustande metallisch schimmernde braune Krystallnadeln, welche schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem, noch leichter in Alkohol löslich sind. Die Farbe der koncentrirten Lösungen ist gelbroth, die der verdünnten rosenroth. Die alkoholische Lösung zeigt starke gelbbraune Fluorescenz, welche Eigenschaft der wässerigen Lösung abgeht.

Das Safranin ist einer der wenigen Farbstoffe, deren Base in Wasser löslich ist und deren Salze durch Alkalien nicht zersetzt werden. Eine wässerige Lösung von salzsaurem Safranin wird deshalb durch verdünnte Natron- oder Kalilauge nicht gefällt; koncentrirte Alkalilaugen scheiden dagegen das unveränderte Chlorhydrat ab. Das Safranin zeigt sehr bemerkenswerthe Farbenveränderungen bei Einwirkung koncentrirter Säuren.

Koncentrirte Salzsäure färbt es prachtvoll blau, koncentrirte Schwefelsäure dagegen grün. Letztere Färbung geht durch allmähliches Verdünnen mit Wasser durch Blau und Violett wieder in Roth über.

Durch Kochen mit Zinkstaub wird es in eine leicht an der Luft oxydirbare Küpe übergeführt.

Das Handelsprodukt bildet gewöhnlich ein braunes Pulver.

Im Allgemeinen zeigt das Safranin eine Nüance, welche zwischen der des Fuchsins und des Eosins in der Mitte steht. Es wird zu Rosatönen meistens auf Baumwolle, öfters auch, mit gelben Farbstoffen gemischt, zur Herstellung von Ponceau benutzt.

Es färbt sich im neutralen Bad auf Wolle und Seide direkt. Ungebeizte Baumwolle fixirt es ebenfalls, jedoch nicht in genügender Menge. Man beizt dieselbe deshalb mit Tannin, auch pflegt man dem Bade noch etwas Brechweinstein hinzuzufügen. Leider zeichnet sich das Safranin unvortheilhaft durch geringe Lichtbeständigkeit aus.

Darstellung. Amidoazotoluol wird mittelst Eisenfeile und Salzsäure reducirt. Es spaltet sich das Amidoazotoluol dabei in p-Toluylendiamin und o-Toluidin, die in Form ihrer Chlorhydrate und gemischt mit noch einem Molekül salzsaures Anilin (oder Toluidin) einer Oxydation durch Natriumbichromat oder Braunstein unterworfen werden.

Dem Safranin ähnliche Farbstoffe, aber mit viel beschränkterer Anwendung sind:

Fuchsin, Clematin, Giroflé, Tanninheliotrop, Amethystviolett.

Seidengrau (Höchst) entsteht aus as-Dimethyl- oder Diäthylphenosafranin und Formaldehyd und nachfolgender Oxydation. Färbt Seide in gebrochenem Bastseifenbade wasserecht grau.

Aus den Safraninen sind durch Diazotiren und Kombiniren mit β-Naphtol u.s.w. einige werthvolle Azofarbstoffe dargestellt worden. Z. B.:

Indoin R (B. A. S. F.), ist eine dunkelgefärbte Paste oder ein Pulver und löst sich in Wasser und Alkohol mit blauvioletter Farbe. Salzsäure giebt einen blauen, Natronlauge einen dunkelvioletten Niederschlag. Koncentrirte Schwefelsäure erzeugt eine schwarzbraune Lösung, aus welcher der Farbstoff durch Wasser gefällt wird.

Tannirte Baumwolle wird in indigoähnlichen, sehr echten Tönen angefärbt.

Aehnliche Produkte sind ***Naphtindon BB*** (Cassella), ***Diazinblau BB, Diazinschwarz, Diazingrün*** (Kalle), ***Brillantdiazinblau*** (s. auch Janusfarben S. 851).

Mauvein. Das freie Mauveïn stellt ein in Wasser unlösliches, mit blauvioletter Farbe in Alkohol lösliches Pulver dar. Es ist eine sehr starke Base, welche aus Ammoniumsalzen Ammoniak ausscheidet und sich mit Kohlensäure zu verbinden im Stande ist. Die Lösung der Salze zeigt eine purpurrothe, ungefähr der des Kaliumpermanganats ähnliche Nüance. Die meisten sind gut krystallisirbar, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwieriger löslich. Das Mauveïn und seine Salze lösen sich in koncen-

trirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen durch Blau in Violett übergeht. Koncentrirte Salzsäure färbt es blau. Auf Wolle und Seide erzeugt es eine zwischen Violett und Bordeaux stehende Nüance. Das Mauveïn findet noch zum Drucken der englischen Briefmarken, sowie zum Weissfärben von Seide eine beschränkte Verwendung.

Darstellung. Anilin (mit Toluidin gemischt?) wird in Form seiner Salze mit einer neutralen Lösung von Kaliumbichromat oder einem anderen Oxydationsmittel gemischt.

Ein dem Mauveïn ähnlicher Farbstoff ist ***Rosolan*** (Höchst), welches durch gemeinschaftliche Oxydation von p-Amidodimethylanilin, o-Toluidin und Anilin hergestellt wird.

Indazin (Cassella). Darstellung. Man lässt salzsaures Nitrosodimethylanilin auf Diphenyl-m-phenylendiamin einwirken.

Das Handelsprodukt ist ein in Wasser und Alkohol leicht mit blauer Farbe lösliches Pulver. Salzsäure ist ohne Einwirkung; mit Natronlauge entsteht ein blauer Niederschlag. Koncentrirte Schwefelsäure giebt eine dunkelgrüne Lösung, die beim Verdünnen blau wird. Tannirte Baumwolle wird indigoblau gefärbt.

Aus Di-o-tolyl-m-phenylendiamin entsteht ein analoger Farbstoff, das ***Metaphenylenblau B*** (Cassella). ***Brillantrosindulinroth B*** und ***BD*** (Bayer) sind Farbstoffe, welche durch Einwirkung von p-Nitrosomonomethyl-o-toluidin auf p-monosubstituirte Toluylendiamine entstehen.

Magdalaroth (Naphtalinrosa).

Das Naphtalinrosa ist das Safranin der Naphtalinreihe. Wie bei diesem werden seine Salze durch ätzende Alkalien nicht zerlegt. Es bildet bei der Reduktion ebenfalls eine sich an der Luft sofort wieder färbende Küpe. Koncentrirte Schwefelsäure löst es mit grünlich schwarzer Farbe. Das Chlorhydrat, welches den eigentlichen Farbstoff bildet, stellt feine braune Nadeln dar, welche sich schwierig in Wasser, leicht in Spiritus lösen. Es erzeugt auf Seide, namentlich bei sehr schwacher Färbung einen schön fluorescirenden Rosaton und findet in der Seidenfärberei eine beschränkte Anwendung.

Darstellung. Das Naphtalinrosa lässt sich durch Erhitzen von Amidoazonaphtalin mit salzsaurem Naphtylamin und unter Zusatz von Eisessig darstellen.

Walkblau (Kalle).

Darstellung. Benzol-azo-α-naphtylamin wird mit salzsaurem α-Naphtylamin und Anilin verschmolzen und der gereinigte Farbstoff sulfirt.

Ist ein bronzefarbenes Pulver, das sich in Wasser mit blauer Farbe

löst. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen blauen Niederschlag. Natronlauge macht die Lösung dunkler. Koncentrirte Schwefelsäure giebt eine blaugrüne Lösung, die beim Verdünnen blau wird. Färbt chromirte Wolle blau.

Baslerblau R (Durand).

Darstellung. Man lässt salzsaures Nitrosodimethylanilin auf 2,7 Ditolylnaphtylendiamin einwirken.

Ist ein braunes Pulver, das in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen blauen Niederschlag. Mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht eine schmutzig grüne Lösung, aus der durch Wasser ein blauer Niederschlag präcipitirt wird. Färbt tannirte Baumwolle blau.

Eine Sulfosäure dieses Farbstoffes kommt als ***Baslerblau S*** in den Handel.

Hierher gehören weiter ***Azogrün T*** (Leonhardt), ***Neutralgrau*** (Aktienges. Berlin), ***Naphtazinblau*** (Dahl, Höchst), ***Aethylblau*** (Höchst).

3. Aposafranine.

Indulinscharlach (Badische).

Darstellung. Azoderivate des Monoäthyl-p-toluidins werden mit salzsaurem α-Naphtylamin verschmolzen.

Das Handelsprodukt ist ein rothes Pulver, welches in Wasser mit rother Farbe löslich ist. Salzsäure ist ohne Einfluss; Natronlauge giebt einen violetten Niederschlag. Koncentrirte Schwefelsäure erzeugt eine rothe Lösung, die beim Verdünnen grün, dann roth wird.

Färbt tanningebeizte Baumwolle scharlachroth.

Azokarmin G (B. A. S. F.). Wird erhalten durch Sulfuriren des Phenylrosindulins. Die Handelswaare stellt eine rothe, glänzende Paste dar, die in Wasser schwer mit blaustichigrother Farbe löslich ist. Natronlauge ist ohne Aenderung; Salzsäure erzeugt einen rothen Niederschlag. Koncentrirte Schwefelsäure bildet eine grüne Lösung, aus der durch Wasser ein rother Niederschlag präcipitirt wird. Wird als Ersatz der Orseille empfohlen; egalisirt vorzüglich und färbt auf Wolle ein blaustichiges Roth. Sulfosäuren des Phenylrosindulins bezw. Rosindon's liegen ferner vor in folgenden Farbstoffen: ***Azokarmin B, Rosindulin 2 B, Rosindulin 2 G*** (Kalle).

Diphenylblau B u. ***R*** (Berliner A. f. A.)[1]) sind zum Drucken und Färben von Baumwolle bestimmt. Die Fixation geschieht mit Tannin. Man erhält sehr reine und sehr waschechte Färbungen.

---

[1]) Rev. G. Mat. Col. **1899**, 284.

4. Induline.

Induline. Durch Einwirkung von Anilin auf Azo- und Nitroverbindungen, namentlich auf Amidoazobenzol, Azobenzol, Azoxy- und Nitrobenzol entsteht eine Anzahl von grauen und graublauen Farbstoffen, welche eine gewisse Bedeutung in der Farbenindustrie erlangt haben. Die Farbstoffe sind basischer Natur, bilden jedoch mit Säuren Salze, welche in Wasser nicht oder doch nur sehr schwierig löslich sind. Für die meisten Zwecke werden sie desshalb durch Behandlung mit koncentrirter Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt.

Die Farbstoffe zeigen folgende Reaktionen: In Wasser sind die nicht sulfonirten Körper fast unlöslich, Spiritus löst sie ziemlich reichlich. Die Farbe der Lösung ist ein mehr oder minder rothstichiges Graublau. Alkalien färben die Lösung rothviolett. Koncentrirte Schwefelsäure löst sie mit grünlich blauer Farbe; Wasser scheidet daraus, wenn Erhitzung vermieden war, das schwerlösliche Sulfat aus. Die Sulfosäuren sind als solche in Wasser ziemlich schwer löslich. Alkalien lösen sie mit der rothvioletten Färbung der freien Base. Beim Ansäuern mit Salzsäure wird aus koncentrirten Lösungen die Sulfosäure gefällt.

Die Sulfosäuren der Induline sind sehr geschätzte Wollfarbstoffe. Sie färben sich unter Zusatz von Alaun oder Schwefelsäure und Glaubersalz. Die Nüance ist ein dem Indigo ähnliches Graublau.

Spritlösliche Induline fixiren sich auf der mit Tannin gebeizten Baumwolle und finden in der Kattundruckerei eine ziemlich starke Verwendung.

Man fixirt dieselben durch das sogenannte Acetinverfahren. Die sehr fein vertheilten Spritinduline werden mit Monacetin oder Diacetin (den Essigsäureäthern des Glycerins) und Tannin aufgedruckt.

Die Acetine lösen beim Dämpfen das Indulin auf, werden aber schliesslich in Essigsäure und Glycerin gespalten, wovon erstere entweicht. Gleichzeitig geht das gelöste Indulin mit dem Tannin die Lackbildung ein und wird auf der Faser fixirt.

Unter dem Namen „Nigrosin“ kommen Produkte in den Handel, welche durch Einwirkung von Nitrobenzol und Nitrophenol auf Anilin dargestellt werden. Sie kommen als Sulfosäuren zur Verwendung und erzeugen auf Wolle den Indulinen ähnliche, aber weniger reine Nüancen.

Vielleicht sind die Nigrosine nichts anderes als unreine Induline.

Paraphenylenblau (Dahl). Dieser Farbstoff entsteht durch Einwirkung von Paraphenylendiamin auf Amidoazobenzol, Azophenin, Azobenzol, wie überhaupt auf Körper, welche bei ähnlicher Behandlung mit Anilin Induline liefern.

Das Paraphenylenblau ist, nach dieser Bildung zu urtheilen, ein Amidoderivat des Indulins, und dieser Voraussetzung entsprechen auch seine Eigenschaften. Es besitzt einen stärkeren Basencharakter, seine Salze sind beständig und in Wasser löslich. Natronlauge erzeugt in der wässerigen Lösung einen Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung. Es findet hauptsächlich in der Banmwollfärberei und -druckerei Verwendung und erzeugt auf Tanninbeize ein sehr dunkles, schwärzliches Blau.

Toluylenblau B (Oehler) bildet sich bei der Einwirkung von p-Phenylendiamin auf ein Spritindulin. Das Handelsprodukt ist mit indigoblauer Farbe in Wasser löslich und färbt tannirte Baumwolle indigoblau. Ueberschüssige Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen Niederschlag, desgleichen Natronlauge. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung. Ein ähnliches Verhalten gegen Reagentien zeigt Parablau (Nötzel), ein Farbstoff, der beim Erhitzen von Spritblau mit p-Phenylendiamin entsteht.

5. Chinoxalinfarbstoffe.

Flavindulin wird bei der Einwirkung von Phenanthrenchinon auf o-Amidodiphenylamin erhalten und ist in Wasser mit gelber Farbe löslich. Natronlauge erzeugt in der wässerigen Lösung einen gelben Niederschlag; Salzsäure ist ohne Einwirkung; mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht eine rothe Lösung, die beim Verdünnen gelb wird. Färbt tannirte Baumwolle gelb.

IX. Chinolinfarbstoffe.

Cyanin, Chinolinroth und ***Flavanilin*** haben in der Textilindustrie keine dauernde Anwendung gefunden. Von Bedeutung sind das ***Chinolingelb*** spritlöslich (erhalten durch Erhitzen von Chinaldin mit Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von Chlorzink) und namentlich dessen Sulfosäure, welche als Natriumsalz im ***Chinolingelb S*** enthalten ist. Dieser Farbstoff löst sich in Wasser mit gelber Farbe und färbt auf Wolle und Seide aus saurem Bad ein sehr lebhaftes und grünstichiges Gelb. Salzsäure macht die Lösung etwas heller, Natronlauge dunkler. Mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht eine orangerothe Lösung, die beim Verdünnen gelb wird.

X. Akridinfarbstoffe.

Aus Metadiaminen oder unsymmetrisch alkylirten Metadiaminen und Formaldehyd entstehen Tetraamidodiphenylmethan bezw. Derivate desselben, die unter Ammoniakabspaltung in Hydroakridine übergehen.

Durch Oxydation der letzteren bilden sich die entsprechenden Akridine, von denen mehrere als brauchbare gelbe und orange Farbstoffe in den Handel gelangen.

Akridingelb (Leonhardt; aus m-Toluylendiamin und Formaldehyd etc.) färbt tannirte Baumwolle und Seide gelb; die Seidenfärbungen zeigen grüne Fluorescenz. Salzsäure und Natronlauge erzeugen in der wässerigen, fluorescirenden Lösung einen gelben Niederschlag. Mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht eine gelbe Lösung, die sich beim Verdünnen mit Wasser trübt.

Akridinorange (aus Dimethyl-, m-Phenylendiamin und Formaldehyd) löst sich in Wasser mit orangegelber Farbe und starker Fluorescenz. Salzsäure macht die Lösung roth; Natronlauge erzeugt einen gelben Niederschlag. Mit koncentrirter Schwefelsäure bildet sich eine wenig gefärbte, fluorescirende Lösung, die beim Verdünnen zuerst roth, dann orangefarbig wird.

Seide und tannirte Baumwolle werden orange gefärbt. Die Seidenfärbungen fluoresciren.

Wendet man zur Kondensation mit m-Diaminen Benzaldehyd statt Formaldehyd an, so entstehen die entsprechenden Derivate des Phenylakridins. Auch von diesen werden mehrere als Farbstoffe verwendet.

Benzoflavin (Oehler; aus Benzaldehyd und Metatoluylendiamin) färbt tannirte Baumwolle, Seide und Wolle gelb und verhält sich Reagentien gegenüber ähnlich dem Akridingelb.

Akridinorange R extra (Leonhardt; aus Benzaldehyd und Dimethyl- m-Phenylendiamin) gleicht in seinem Verhalten dem gewöhnlichen Akridinorange. Ein hierhergehöriger Farbstoff ist wahrscheinlich auch das ***Homophosphin G*** (Leonhardt), welches gelber und klarer färbt als die vorige Marke.

Phosphin (Chrysanilin, Lederbraun etc.).

Bildet im reinen Zustande ein hellgelbes, in Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht lösliches Pulver. Es ist eine ausgesprochene Base und bildet meistens leicht lösliche, gut krystallisirende Salze, welche sehr schöne gelbe Farbstoffe darstellen.

Das am schwersten lösliche, krystallisationsfähigste Salz ist das Nitrat. Das Chrysanilin gehört in die Reihe der Akridinfarbstoffe; sein einfachster Repräsentant $C_{19}H_{15}N_3$ ist ein unsymmetrisches Diamidophenylacridin. Wie alle diese Körper zeigt es eine grosse Beständigkeit gegen chemische Reagentien. Die Base lässt sich unter anderm theilweise unzersetzt destilliren. In koncentrirter Salpetersäure löst sie sich, ohne Veränderung zu erleiden. Bei längerem Stehen scheidet sich aus dieser Lösung das Nitrat in schönen Krystallen ab.

Das Phosphin des Handels ist stets mehr oder weniger reines Chrysanilinnitrat. Es enthält wohl meistens die beiden oben erwähnten Homologen. Dasselbe ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Versetzt man diese Lösung mit dem gleichen Volumen koncentrirter Salpetersäure, so erhält man nach dem Erkalten das Salz in Form eines Konglomerats von feinen gelben Krystallnadeln. Mineralsäuren verändern die Farbe der Chrysanilinlösung nicht. Koncentrirte Schwefelsäure löst dasselbe mit gelber Farbe, rauchende verwandelt es theilweise in eine Sulfosäure. Eine Chrysanilinlösung wird durch Zinkstaub entfärbt, die Färbung kehrt jedoch an der Luft sehr schnell wieder zurück. Das Chrysanilin ist ein schöner gelber Farbstoff, dessen Nüance etwas ins Röthliche hinüberspielt.

Das Chrysanilin färbt sich im neutralen Bade direkt auf Wolle und Seide, ausserdem auf mit Tannin gefärbter Baumwolle. Durch das Chrysoïdin, das Auramin und andere gelbe basische Farbstoffe hat es seine frühere Bedeutung zum grossen Theil verloren.

Darstellung. Das Chrysanilin bildet sich bei der Darstellung des Rosanilins mit Arsensäure oder Nitrobenzol als Nebenprodukt. Es wird aus den Mutterlaugen des Fuchsins durch umständliche partielle Fällung abgeschieden und schliesslich durch Krystallisation aus koncentrirter Salpetersäure gereinigt.

Ledergelb. Unter dieser Bezeichnung kommt ein gelber Farbstoff in den Handel, welcher aus den bei der Fabrikation des Fuchsins abfallenden Mutterlaugen als Nebenprodukt gewonnen wird. Das Ledergelb ist ein sehr unreines Produkt, welches Chrysanilin und nebenbei wahrscheinlich noch andere gelbe Farbstoffe enthält.

Es findet in der Lederfärberei Anwendung.

Grenadin (Grenade, Cerise). Unter diesem Namen finden sich Farbstoffe im Handel, welche bei der Fabrikation des Rosanilins als Nebenprodukte abfallen. Dieselben enthalten meist noch viel Rosanilin, ausserdem aber Chrysanilin und violette Farbstoffe (Mauvanilin?). Derartige Produkte zeigen in der Art und Weise zu färben den Charakter der Rosanilinfarbstoffe. Ihre Nüance ist wenig rein, meist etwas in's Gelbliche spielend. Sie werden besonders in der Lederfärberei angewandt und dienen ausserdem zur Herstellung von Misch- und Modefarben.

Rheonin A und N (B. A. S. F.). Rheonin wird erhalten durch Erhitzen der aus Michler'schem Keton und salzs. m-Phenylendiamin entstehenden m-Amidophenylauramins. Der Farbstoff ist in Wasser mit brauner Farbe löslich; die Lösung fluorescirt und färbt tannirte Baumwolle und Leder gelblichbraun. Salzsäure macht die wässerige Lösung röthlich; Natronlauge giebt einen braunen Niederschlag. Mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht eine braune, fluorescirende Lösung.

XI. Oxyketonfarbstoffe.

Gallacetophenon, Alizaringelb C, (B. A. S. F.) entsteht bei der Einwirkung von Eisessig auf Pyrogallol in Gegenwart von Chlorzink. Bildet perlmutterglänzende Blättchen (Schmp. 168°) oder eine gelbliche Paste, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Alizaringelb C löst sich in Natronlauge mit brauner, in koncentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe. Erzeugt auf Thonerdebeizen ein hübsches und sehr beständiges Gelb.

In den Reaktionen ähnlich ist ***Alizaringelb A***, welches aus Benzoësäure und Pyrogallol entsteht und als Handelsprodukt eine gelblichgraue Paste bildet, die thonerdegebeizte Baumwolle goldgelb färbt.

Diesen Farbstoffen steht seinen Eigenschaften nach nahe das

Galloflavin (B. A. S. F.).

Der Farbstoff entsteht durch Oxydation einer alkalischen Gallussäurelösung mit Hülfe des Luftsauerstoffs. Das Handelsprodukt bildet eine Paste. Der Körper ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkalilauge. Koncentrirte Schwefelsäure löst ihn mit gelber Farbe.

Das Galloflavin fixirt sich nach Art der Anthracenfarben auf metallischen Beizen. Es erzeugt auf Thonerde, namentlich aber auf Zinnoxydbeize ein schönes Gelb. Der Eisenlack ist grün gefärbt.

Wahrscheinlich gehört in diese Klasse auch das ***Resoflavin in Teig*** (B. A. S. F.)[1]; es ist eine hellgelbe, ziemlich leichtflüssige Paste, die sich selbst in heissem Wasser schwer auflöst. Salzsäure und Schwefelsäure sind ohne Einwirkung; durch Natronlauge wird die Paste orangebraun gefärbt.

Färbt chromgebeizte Wolle in röthlich gelben Tönen, die licht- und walkecht sind.

XII. Indigofarbstoffe.

Die sog. ***Propiolsäure*** (o-Nitrophenylpropiolsäure), welche bald nach ihrer Entdeckung, wenn auch nicht in grossem Umfange, in den Druckereien gebraucht wurde, ist durch zwei andere Erzeugnisse verdrängt worden, die billiger herzustellen sind und bei der Fixation nicht die gleichen Unannehmlichkeiten zeigen.

Indigosalz (Kalle) ist die Natriumbisulfitverbindung des o-Nitrophenyl-β-Milchsäuremethyl-Ketons und kam in Form einer weissen Paste in den Handel. Indigosalz ist in Wasser von 38—45° löslich; bei höherer Temperatur trübt sich die Lösung unter Abscheidung des

[1]) Rev. Mat. Color. **1899**, 125.

Ketons, das sich beim Abkühlen wieder auflöst. Durch Behandeln mit Alkali entsteht Indigo. Der geringen Haltbarkeit wegen wird jetzt nicht mehr die Bisulfitverbindung, sondern das Keton selbst unter der Bezeichnung Indigosalz T in den Handel gebracht. Die lösliche Bisulfitverbindung stellt sich der Konsument selbst dar.

Indophor (B. A. S. F.) entsteht durch Erhitzen der Phenylglycino-carbonsäure mit kaustischem Alkali und ist Indoxylsäure. Stellt ein grünlichgraues Pulver dar; zerfällt in Gegenwart von Wasser, namentlich beim Erwärmen in Kohlensäure und Indoxyl. Aus der alkalischen Lösung scheidet sich beim Schütteln mit Luft Indigo ab.

Die Prüfung dieser Erzeugnisse geschieht durch Vornahme von Druckproben oder durch Ueberführen einer gewogenen Menge in Indigo.

Indigorein (B. A. S. F.). Unter der Bezeichnung „Indigorein" kommt seit 1897 in Form von Pulver und Teig synthetischer Indigo in den Handel, der nach dem Heumann'schen Verfahren aus Phenylglycincarbonsäure hergestellt wird. Das pulverförmige Produkt besteht aus beinah reinem Indigotin, enthält etwas Feuchtigkeit und ganz geringe Mengen an Aschenbestandtheilen.

Die Untersuchung geschieht wie die des natürlichen Indigos. (S. unten).

XIII. Schwefelhaltige (Vidal-) Farbstoffe.

Unter der Bezeichnung ***„Cachou de Laval"*** wird in der Färberei ein Produkt gebraucht, das zuerst von Croissant und Bretonnière durch Schmelzen von Sägemehl, Kleie und dgl. mit Schwefelnatrium erhalten wurde und der die bemerkenswerthe Eigenschaft zeigt, die Baumwolle im alkalischen Bade direkt zu färben und sich dann auf der Faser durch Metallsalze nüanciren zu lassen.

In den letzten Jahren sind durch Vidal und Andere neue S-haltige Farbstoffe dargestellt worden, die theilweise bereits grosse Bedeutuug erlangt haben und von denen die wichtigeren nachstehend aufgeführt werden.

Cachou de Laval ist in Wasser löslich, besitzt einen unangenehmen Geruch und färbt Baumwolle braun. ***Cachou de Laval S*** entsteht durch Behandeln des Vorigen mit Alkalisulfiten und ist speciell für Druckzwecke bestimmt.

Noir Vidal.

Darstellung. Paramidophenol (oder Paraphenylendiamin oder Chinon) wird mit Schwefelnatrium geschmolzen. Noir Vidal löst sich in Wasser mit grüner Farbe. Man färbt Baumwolle unter Zusatz von Soda und Kochsalz, fixirt in einem Bade von Bichromat und Schwefel-

säure und erhält dadurch blaugraue bis schwarze Töne, die sehr echt sind. ***Noir Vidal S*** entsteht aus Noir Vidal und Alkalisulfit.

In gleichem Verhältniss stehen ***Thiokatechin*** und ***Thiokatechin S*** (Poirrier). Ersteres wird erhalten durch Schmelzen von Paradiaminen und Acetyl-Nitraminen mit Schwefel und Schwefelnatrium. Baumwolle wird braun gefärbt.

Italienisch-Grün (Lepetit, Dollfuss und Gansser).

Darstellung. Paranitrophenol wird mit Schwefel, Natronlauge und Kupfervitriol erhitzt.

Das Handelsprodukt ist eine schwarze, in Wasser mit grüner Farbe lösliche Masse. Auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung scheidet sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung Schwefel ab. Baumwolle wird in einem kochsalzhaltigen (10% Na Cl) Bade kochend in grünen Tönen angefärbt.

Kyrogenbraun (B. A. S. F.)[1] ist ein schwarzes Pulver, welches sich in Wasser sehr leicht mit braungelber Farbe auflöst. Zusatz von Natronlauge verändert die Lösung nicht, während durch Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein schwarzbrauner Niederschlag erzeugt wird. In koncentrirter Schwefelsäure und Alkohol ist der Farbstoff unlöslich. Färbt ungebeizte Baumwolle in der Kälte aus kochsalzhaltigem Bade dunkelbraun.

Anthrachinonschwarz (B. A. S. F.)[2] stellt ein blauschwarzes, in kaltem Wasser mit bläulichschwarzer Farbe leicht lösliches Pulver dar, Zusatz von Natronlauge macht die Farbe der Lösung schwarzblau. Salzsäure erzeugt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag. In konc. Schwefelsäure und in Alkohol ist der Farbstoff unlöslich.

Wird auf Baumwolle in einem Bade, das 20% Schwefelnatrium und 100% Kochsalz enthält, gefärbt. Man geht bei 60° ein, treibt allmählich zum Sieden, kocht 1 Stunde, wäscht nach dem Färben sorgfältig, hängt 1 Stunde an der Luft aus und giebt zum Schluss ein Bad von 5% Bichromat und 5% Schwefelsäure.

Um ein Schwarz zu erhalten müssen 20 — 25% des Farbstoffes angewandt werden. Die Nüance ist weniger blaustichig als die mit Vidal-Schwarz erhaltene.

Immedialblau (Cassella)[3] ist in seiner Anwendung und in seinen Eigenschaften dem ***Immedialschwarz*** ähnlich. Man färbt in einem Bade mit Soda (10%), Schwefelnatrium (10%), Kochsalz (100%) und

---

[1]) Rev. M. Col. **1899**, 241.

[2]) Rev. Mat. Col. **1899**, 248.

[3]) Rev. G. Mat. Col. **1899**, 282.

Farbstoff (10—20%) eine Stunde bei 60 — 90°, spült sofort in kaltem Wasser aus, behandelt die Baumwolle mit Natriumsuperoxyd oder Wasserstoffsuperoxyd und erhält auf diese Weise sehr echte, indigoblaue Töne.

Das Handelsprodukt ist ein graues, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver; in Soda und Ammoniak ist es wenig löslich, besser in Lösungen von Natriumhydrat und Schwefelalkalien. Konc. Schwefelsäure löst den Farbstoff nicht; dagegen entwickelt sich beim Uebergiessen etwas Schwefelwasserstoff und sehr deutlich schwefelige Säure und es entsteht ein Schwefelniederschlag.

Darstellung. Erhitzen von Oxydinitrodiphenylamin mit Schwefel und Schwefelnatrium.

Thionalbraun R (Sandoz), schwarze, erbsgrosse Stücke, die sich in Wasser mit schwarzbrauner Farbe lösen. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung unter Schwefelwasserstoffentwicklung einen braunen Niederschlag. Natronlauge bewirkt keine Veränderung. Schwefelsäure giebt eine braunrothe Lösung, die sich beim Verdünnen mit Wasser unter Bildung eines Niederschlages trübt.

Giebt auf ungebeizter Baumwolle mit 3 — 5% Soda und 50% Kochsalz kochend gefärbt vollkommen wasch- und sehr lichtechte dunkelbraune Nüancen, die beliebig durch Uebersetzen mit basischen Farbstoffen unter Zusatz von Essigsäure und etwas Alaun in kaltem Bade nüancirt werden können.

Hierher gehören vielleicht auch:

Katigenbraun N (Bayer) und ***Kaltschwarz B*** u. ***R*** (Berliner Aktiengesellschaft)[1]). Die letzteren zwei sind schwarzbraune Pulver, welche sich wenig in kaltem, besser in heissem Wasser mit braunschwarzer (B) bezw. mit violettschwarzer Farbe auflösen. Auf Salzsäurezusatz bildet sich ein violettschwarzer Niederschlag, der durch einen Säureüberschuss braun wird (B); Marke R giebt unter gleichen Umständen einen schwarzbraunen, heller werdenden Niederschlag. Natronlauge giebt einen rothbraunen (B) oder violettschwarzen Niederschlag. Konc. Schwefelsäure erzeugt eine blaue Lösung, die durch Verdünnen mit Wasser einen braunen Niederschlag ausfallen lässt.

Mit diesen Farbstoffen kann Baumwolle aus kaltem Bade unter Zusatz von 2—5 g Glaubersalz und 5 g Seife (per Liter) gefärbt werden. Für dunklere Nüancen wendet man 5 — 15 g Glaubersalz und 3 g Seife an. Das Bad soll möglichst kurz sein.

Eignen sich gut zum Färben von mercerisirter Baumwolle.

Solidgrau D und ***S*** (Clayton)[2]), schwarze, in Wasser unlösliche,

[1]) Rev. Mat. Color. **1899**, 125.

[2]) Rev. Génér. Mat. Color. **1900**, 7.

dagegen in Schwefelnatriumlösungen lösliche Pulver. Koncentrirte Schwefelsäure erzeugt eine grauschwarze bezw. blauschwarze Lösung; sind in Alkohol unlöslich.

Färben Baumwolle aus einer Schwefelnatrium-, Natriumhydroxyd- und Kochsalz-haltigen Lösung in grauen Nüancen. Durch Nachbehandlung mit Kupfervitriol und Kaliumbichromat wird die Echtheit der Färbungen erhöht.

Sulfoschwarz (Holliday)[1]) färbt Baumwolle aus einem mit Kochsalz und Soda versetzten Bade.

Allgemeiner Gang für die chemische Untersuchung von Farbstoffen.

Handelt es sich darum, einen technischen Farbstoff, dessen Natur unbekannt ist, zu untersuchen, so wird, ausser der Feststellung seiner Löslichkeit in Wasser oder Alkohol, ein Färbversuch stets das zunächst liegende Experiment sein[2]). Man erkennt aus diesem einmal die Nüance und lernt ausserdem das ganze Verhalten des Körpers der Faser gegenüber kennen. Liegen über letzteres keine Angaben vor, so wird man zunächst im neutralen Bade auf Wolle zu färben versuchen. Bei allen basischen Farbstoffen, mit Ausnahme des Methylgrüns, wird sich der Farbstoff vollständig fixiren und das Bad nahezu farblos werden. Bei grünen Farbstoffen wird man besser von vornherein Seide anwenden.

Färbt sich der Farbstoff ohne Beize nicht an, so versucht man es zunächst mit verdünnter Schwefelsäure, Alaun oder Zinnchlorid. Durch diese Zusätze lassen sich sowohl die Säure- als die Alkalifarbstoffe fixiren. Die Anzahl der letzteren ist eine zu beschränkte (Alkaliblau, Alkaligrün, Alkaliviolett), als dass ihre Erkennung Schwierigkeiten böte. Ebenso wird man Farbstoffe, welche in alkalischer Lösung die Baumwolle anfärben, und solche, welche sich nur auf metallischen Beizen fixiren, leicht herausfinden.

Gemenge verschiedener Farbstoffe charakterisiren sich gewöhnlich als solche, wenn man sie im pulverigen Zustande dünn über ein mit Wasser oder Alkohol befeuchtetes Filtrirpapier streut. Die einzelnen Gemengtheile erzeugen alsdann verschieden gefärbte Flecke auf demselben. Häufig lassen sich diese auch erkennen, wenn man einen Tropfen der Lösung auf Filtrirpapier fallen lässt. Der erzeugte Fleck ist alsdann an den Rändern anders gefärbt, als in der Mitte, weil die verschiedenen Farbstoffe das Papier ungleich durchdringen. Oder: man

[1]) Rev. Génér. Mat. Color. **1900**, 7.

[2]) S. S. 814.

streut den Farbstoff in eine mit kaltem Wasser gefüllte Porzellanschale: einzelne Komponenten lösen sich verschieden schnell, so dass man verschiedene Farbzonen beobachten kann.

Die wichtigeren Reagentien für die Identificirung bekannter Farbstoffe sind: koncentrirte Schwefelsäure und Salzsäure, Alkalilauge und Zinkstaub, und speciell für die Azofarbstoffe noch Chlorcalciumlösung.

Koncentrirte Säuren bewirken bei den meisten Farbstoffen charakteristische Farbenveränderungen.

Da viele Farbstoffe von sonst gleicher Nüance dadurch häufig ganz verschiedene Veränderungen erleiden, so ist die koncentrirte Schwefelsäure ein vorzügliches Reagens zur Erkennung von Gemischen. Man giesst auf ein Porzellanschälchen einige Tropfen Schwefelsäure und streut eine kleine Menge des Farbstoffpulvers darüber. Die verschiedenen Gemengtheile verrathen sich alsdann durch Bildung verschiedenfarbiger Streifen in der Flüssigkeit, welche namentlich beim Hin- und Herneigen der Schale deutlich hervortreten. Basische Farbstoffe, welche stets in Form ihrer neutralen Salze zur Verwendung kommen, zeigen häufig ein verschiedenes Verhalten gegen Alkalien. Die Salze des Rosanilins werden z. B. unter Abscheidung der Base durch verdünnte Alkalilauge zersetzt, während dieses bei dem Safranin nicht der Fall ist.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten gegen Zinkstaub und andere Reaktionsmittel. Fast alle Farbstoffe werden durch diese entfärbt, doch ist der dabei stattfindende Process ein sehr verschiedener. Während z. B. die ganze Klasse der Azokörper völlig gespalten wird, so dass sich aus den Zersetzungsprodukten der Farbstoff nicht leicht wieder herstellen lässt, gehen andere in sogenannte Leukobasen über, die sich an der Luft meist wenig oxydiren, durch passende Oxydationsmittel jedoch in den ursprünglichen Körper zurückgeführt werden können. Letztere Eigenschaft zeigen sämmtliche Farbstoffe der Rosanilinreihe.

Eine dritte Klasse von Farbkörpern wird durch Reduktionsmittel ebenfalls entfärbt, die entstandene farblose Verbindung geht jedoch, namentlich in alkalischer Lösung, bei Berührung mit der Luft sehr schnell in den ursprünglichen Farbstoff über. Da diese Erscheinung der Indigoküpe völlig analog ist, so bezeichnen wir dieselbe im Nachfolgenden als „Küpenbildung". Kocht man z. B. eine stark gefärbte alkoholische Safraninlösung unter Zusatz von Alkalilauge mit Zinkstaub, so sieht man dieselbe sich schnell entfärben. Nimmt man die Reduktion in einem Kolben vor und verstopft denselben, nachdem durch Kochen zuvor die Luft ausgetrieben wurde, so hält sich die Flüssigkeit völlig farblos, nimmt jedoch beim Herausziehen des Stopfens plötzlich wieder die ursprüngliche Färbung an. Diesen sehr eleganten Vorlesungsversuch

stellte A. W. Hofmann zuerst mit dem Magdalaroth an, derselbe lässt sich jedoch ebensogut mit dem leichter zugänglichen Safranin ausführen.

Ausser den beiden erwähnten Farbstoffen zeigt das Mauveïn, Chrysanilin und das Indulin analoge Erscheinungen, in geringerem Maasse das Methylenblau.

Azofarbstoffe werden bei der Reduktion meist in der Weise gespalten, dase die beiden Stickstoffatome der Azogruppe sich auf die ursprünglichen Komponenten vertheilen und zu Amidogruppen werden. Wurde z. B. eine Diazoverbindung mit einem Phenol zu einem Azofarbstoff kombinirt, so erhält man bei der Reduktion wieder das Amin, aus welchem der Diazokörper dargestellt wurde, das zweite Stickstoffatom des letzteren findet sich aber in Form einer Amidogruppe im Phenol wieder, und man erhält so daneben ein Amidophenol, und zwar meistens das der Parastellung entsprechende. So giebt z. B. Oxyazobenzol $C_6H_5 - N = N - C_6H_4HO$, Anilin $C_6H_5NH_2$ und Paraamidophenol $C_6H_4 \begin{matrix} NH_2\,1 \\ HO\,4 \end{matrix}$. Befindet sich in einem dieser Reste eine Sulfogruppe, so entstehen statt obiger Körper die entsprechenden Sulfosäuren. Dieses Verhalten der Azokörper giebt in vielen Fällen ein gutes Mittel an die Hand, um die Konstitution derselben zu ergründen, doch erfordert die Trennung dieser Spaltungsprodukte, namentlich da, wo sich in beiden Resten Sulfogruppen befinden, viel Uebung.

Man bedient sich zur Reduktion statt des Zinkstaubs besser einer sauren Zinnchlorürlösung. Dieselbe reducirt beim Erwärmen die meisten Azofarbstoffe sehr leicht. Das Zinn entfernt man mit Schwefelwasserstoff.

Basen kann man nach Zusatz von Alkalilauge mit Aether ausziehen, während die Sulfosäuren in der alkalischen Lösung bleiben. Ueber weitere Untersuchung und Trennung dieser Körper lassen sich bestimmte Regeln nicht aufstellen. Häufig wird man zur Elementaranalyse schreiten müssen, ein ander Mal genügen einige einfache Reaktionen, um zum Ziele zu gelangen.

Im Folgenden sind die meisten der im Handel vorkommenden Farbstoffe mit ihren wichtigsten Reaktionen zusammengestellt.

Uebersicht.

Farbstoff	konc. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konc. HCl
Schwarze, violette und blaue Farben.			
Indigo (Küpen-Blau) Wolle	F[2]): olivgrün, nach Wasserzusatz heller blau L: erst gelb, dann olive und grün, zuletzt tief blau	keine Wirkung	F: keine Wirkung L: . . .
Blauholz mit Chrombeize Wolle	F: olivbraun L: gelb	violett	F: langsam rothviolett L: rothviolett
Blauholz mit Eisenbeize Wolle	F: olivbraun L: gelb	F: stumpf purpur L: hellroth	F: karmoisin L: karmoisin
Chromschwarz mit Indigogrund Wolle	F: schmutzig rothbraun L: schmutzig grüngelb, beim Verdünnen grün	wenig Veränderung	F: röther L: karmoisin
Alizarinschwarz mit Chrombeize Wolle	F: wenig Veränderung L: schmutzig grau	. . .	F: wenig Veränderung L: schmutzig rosa
Diamantschwarz mit Chrombeize Wolle	F: grüner L: blaugrün, b. Verd. violett	. . .	F: dunkel blaugrün L: farblos
Galleïn mit Chrombeize Wolle	F: dunkelbraun L: bräunlich	rothviolett	F: dunkelroth L: bernsteingelb
Gallocyanin mit Chrombeize Wolle	F: blauer L: tiefblau, beim Verd. rosa	F: wenig Wirkung L: schwach violett	F: violett L: violett
Cölestinblau B mit Chrombeize Wolle	F: beinahe entfärbt L: lebhaft blau	röther	F: rothviolett L: rothviolett
Alizarinblau S mit Chrombeize Wolle	F: grüner L: tief grünblau	keine Veränderung	F: röther L: hellroth
Brillant-Alizarinblau mit Chrombeize Wolle	F: grüngelb, b. Verdünnen violett bis blau L: grün	. . .	F: lebhaft grün, b. Ve dünnen violett L: . . .
Alizarinindigoblau m. Chromb. Wolle	F: dunkler L: dunkel rothblau	. . .	F: etwas dunkler L: rosa
Alizarincyanin R mit Chrombeize Wolle	F: tief rothblau L: tief blau, beim Verdünnen violett	dunkler	F: röther L: hellblau
Chromblau mit Chrombeize Wolle	F: karmoisin L: schmutzig marron	. . .	F: karmoisin L: rosa
Chromviolett (Bayer) m. Chromb. Wolle	F: orangegelb L: gelb	. . .	F: lebhaft karmoisin L: rosa
Chrompatentschwarz TG m. Chrombeize Wolle	F: dunkelgrün, dann braun L: roth	keine Veränderung	F: dunkelroth L: schwach rosa
Chrompatentschwarz BT m. Chrombeize Wolle	F: grün, dann roth L: grün, dann roth	keine Veränderung	F: schwach blau L: schwach rosa
Chrompatentschwarz TR m. Chrombeize Wolle	F: grün, dann braun L: grün, dann braun	keine Veränderung	dunkelblau
Chrompatentschwarz T mit Chrombeize Wolle	dunkelgrün	keine Veränderung	blaugrün
Azosäureschwarz 3 BL mit Chrombeize Wolle	karminroth	keine Veränderung	F: röthlich L: rosa

[1]) Die Tabellen sind von Herrn L. Veillon, Assistent am chem.-techn. Laboratorium d Seide, Baumwolle, dann die direktziehenden (für W., S., B.) aufgezählt. Zur Prüfung auf d und versetzt mit ca. 1 ccm Reagenslösung. Die Angaben der Tabellen beziehen sich auf d den Reagentien eintraten. (R. G.)

[2]) Abkürzungen: F = Faser, L = Lösung.

10 % HCl	HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10 % Na OH	$Sn Cl_2$ + HCl
—	gelb mit grünem Rand	F: keine Wirkung L: . . .	F: keine Wirkung L: . . .	beim Erwärmen Faser heller, Lösung grüngelb
—	orange mit rothem Rand	F: langsam violett L: . . .	F: violett L: violett	erst purpur, dann braun
—	gelborange	F: langsam violett L: . . .	F: violett L: violett	erst purpur, dann braun
—	gelb mit rothem Rand	F: röther L: . . .	F: röther L: . . .	wenig Veränderung
—	olivebraun	F: grünblau L: . . .	F: dunkel grünblau L: . . .	schmutzig olivegelb
—	dunkelroth	F: . . . L: blaugrau	F: dunkler L: blaugrau	entfärbt
—	gelb	F: keine Veränderung L: . . .	F: etwas blauer L: . . .	braunroth
—	rothbraun	F: . . . L: . . .	F: schmutzig purpur L: . . .	. . .
—	gelb	F: wenig Wirkung L: . . .	F: entfärbt L: . . .	entfärbt
—	gelb mit violettem Rand	F: wenig Wirkung L: . . .	F: blaugrün L: farblos	dunkel stumpfviolett
—	gelb	F: grünblau L: . . .	F: grünblau L: farblos	entfärbt
—	schmutzig gelb m. violettem Rand	F: grüner L: . . .	F: grüner L: farblos	. . .
—	schmutzig grün	F: . . . . . . L: . . .	F: grüner L: . . .	röther
—	grüngelb	. . .	. . .	etwas grüner
—	gelb mit rothem Rand	F: heller L: . . .	F: beim Stehen heller L: . . .	. . .
keine eränderung	braunroth	keine Veränderung	dunkelblau	entfärbt
keine eränderung	braun	keine Veränderung	schwach blau	entfärbt
keine eränderung	braun	geringe Veränderung	roth-violett	entfärbt
keine eränderung	braunroth	keine Veränderung	schwach blau	entfärbt
keine eränderung	blauschwarz	grünlich	blau	hellgrün

lg. Polytechnikums zusammengestellt worden, zuerst sind die Beizenfarbstoffe (für Wolle, Faser" bringt man kleine Abschnitte des gefärbten Gewebes oder Garnes in Porzellanschälchen rscheinungen, welche sofort oder doch nur sehr kurze Zeit nach dem Zusammenbringen mit

Farbstoff	konc. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konc. HCl
Seidengrau O, wasserecht Seide	gelbgrün	keine Veränderung	grünlich
Seidengrau R Seide	gelbgrün	keine Veränderung	grünlich
Helvetiablau Seide	roth	keine Veränderung	grünblau
Capriblau Seide	grün	färbt roth ab	roth
Patentblau Seide	grün, dann gelb	grün	gelb
Patentblau A Seide	grün, dann gelb	geringe Veränderung	grün, dann gelb
Patentblau N Seide	grün, dann braungelb	grün	grün, dann gelb
Patentblau V Seide	grün, dann braungelb	grün	grün, dann gelb
Chrompatentschwarz TG Wolle	F: grün, dann braun L: roth	dunkelbraun	F: dunkelbraun L: rosa
Chrompatentschwarz BT Wolle	F: braun L: grün, dann roth	F: geringe Veränd. L: röthlich braun	F: blau L: rosa
Chrompatentschwarz TR Wolle	F: grün, dann braun L: grün, dann braun	F: geringe Veränd. L: röthlich braun	F: braun L: rosa
Chrompatentschwarz T Wolle	grün, dann dunkelgrün	ganz geringe Veränderung	F: blaugrün L: röthlich violett
Azosäureschwarz 3BL Wolle	karminroth	schwach röthlich	ziegelroth
Naphtolschwarz B Wolle	F: dunkel blaugrün L: grünblau, b. Verd. violett	wenig Veränderung	F: wenig Veränderun L: farblos
Naphtolschwarz 3 B Wolle	F: dunkel blaugrün L: grünblau	wenig Veränderung	F: wenig Veränderun L: . . .
Naphtolschwarz 6 B Wolle	F: grüner L: grünlich, b. Verd. blauviol.	wenig Veränderung	F: röther L: farblos
Naphtylaminschwarz D Wolle	F: . . . L: blauschwarz, beim Verdünnen rothviolett	wenig Veränderung	F: wenig Veränderun L: hellgrün
Anthracitschwarz D Wolle	F: grüner L: grünlich grau	wenig Veränderung	F: violett L: . . .
Victoriaschwarz 5 G Wolle	F: . . . L: schmutzig grün	. . .	F: grüner L: farblos
Victoriaschwarz blau Wolle	F: . . . L: blaugrün	. . .	. . .
Jetschwarz R Wolle	F: tiefblau L: tiefblau	wenig Veränderung	F: wenig Veränderun L: schwach grün
Wollschwarz Wolle	F: . . . L: tiefblau, b. Verd. violett	. . .	F: braunpurpur L: schmutzig braun
Nyanzaschwarz B Wolle	dunkler mit Grünstich	blauer	blauviolett
Chromechtschwarz B Wolle	blau	geringe Veränderung	geringe Veränderun
Nerol B Wolle	blau	keine Veränderung	geringe Veränderun
Nerol BB Wolle	blau	keine Veränderung	blauer
Biebricher Patentschwarz Wolle: blauschwarz	blaugrün	keine Veränderung	färbt schwach röthlich
Alizarin-Blauschwarz B Wolle	blauviolett	keine Veränderung	violett

10 % HCl	HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10 % Na OH	$SnCl_2$ + HCl
keine eränderung	gelbgrün	geringe Veränderung	etwas röther	farblos
keine eränderung	gelbgrün	geringe Veränderung	etwas röther	farblos
ine Veränd.	blau	farblos	braun	färbt ab
rbt roth ab	moosgrün	geringe Veränderung	heller	geringe Veränderung
grün, nn hellgelb	gelb	färbt schwach ab	färbt schwach ab	blaugrün
grasgrün	grün, sofort gelb	dunkler	dunkler	grün, färbt gelb ab
grün, dann gelb	grün, sofort gelb	färbt schwach ab	färbt schwach ab	grün, färbt gelb ab
grün, dann gelb	grün, sofort gelb	färbt schwach ab	färbt schwach ab	bläulich grün
keine eränderung	röthlich gelb	röthlichblau	dunkelblau	entfärbt
keine eränderung	braun	F: geringe Veränder. L: weinroth	F: blau L: blau	entfärbt
keine eränderung	röthlich gelb	blauviolett	stark blauviolett	entfärbt
keine eränderung	röthlich gelb	schwach blau	blau	entfärbt
schwach ziegelroth	rothbraun	schwach bordeauxroth	bordeauxroth	entfärbt
—	orangeroth	F: blauviolett L: violett	F: wenig Veränderg. L: . . .	karmoisinroth
—	roth	F: blauviolett L: violett	F: wenig Veränderg. L: . . .	stumpf karmoisin
—	roth	F: . . . L: hellblau	F: wenig Veränderg. L: . . .	dunkelpurpur
—	braun	F: . . . L: hell rothviolett	F: blauer L: blau	wenig Veränderung
—	grünlich gelb m. braunem Rand	. . .	F: wenig Veränderg. L: rosa	tief rothviolett
—	schmutzig roth	F: . . . L: blauviolett	F: dunkelgrün L: grün	entfärbt
—	rothgelb mit rothem Rand	F: . . . L: rothviolett	F: grüner L: schmutzig violett	. . .
—	gelb mit rothbraunem Rand	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: dunkelgrün L: . . .	heller, schliesslich farblos
—	gelb mit rothem Rand	. . .	F: allmähl. dunkelviolett L: violett	hell olivbraun, allmählich farblos
blauer	braunroth	dunkler	grauer	geringe Veränderung
geringe eränderung	schmutzig braun	geringe Veränderung	geringe Veränderung	geringe Veränderung
keine eränderung	braunroth	geringe Veränderung	geringe Veränderung	geringe Veränderung
keine eränderung	braunroth	geringe Veränderung	geringe Veränderung	geringe Veränderung
keine eränderung	braunroth	färbt blau ab	färbt bläulich ab	keine Veränderung
geringe eränderung	braungelb	geringe Veränderung	färbt bläulich ab	F: heller L: braungelb

Farbstoff	konc. H_2SO_4	10% H_2SO_4	konc. HCl
Wollschwarz 6 B Wolle	blauschwarz	keine Veränderung	Lösung röthlich
Wollschwarz 4 BF Wolle	blauschwarz	keine Veränderung	violettroth
Wolltiefschwarz 2 B Wolle	blauschwarz	keine Veränderung	violettroth
Wolltiefschwarz 3 B Wolle	blauschwarz	keine Veränderung	violettroth
Taboraschwarz X Wolle	blauschwarz	keine Veränderung	keine Veränderung
Wollgrau Wolle	F: schmutzig hellmarron L: schmutzig grau	grauviolett	F: heller L: bräunlich marron
Echtviolett, röthlich Wolle	F: dunkel schiefergrau L: blau	lebhafter	F: blauer L: hellblau
Echtviolett, bläulich Wolle	F: dunkelgrün L: dunkelgrün	lebhafter	F: dunkelblaugrün L: . . .
Victoriaviolett 4 BS Wolle	F: blauviolett L: violett	etwas röther	F: rothviolett L: rosa
Rothviolett 4 RS u. 5 RS Wolle	F: stumpf gelb L: gelb	lebhafter	F: beinahe entfärbt L: . . .
Säureviolett 2 B Wolle	F: stumpf gelb L: gelb	grünlich gelb	F: grünlich gelb L: . . .
Säureviolett 4 BN Wolle	F: röthlich gelb L: gelb	lebhafter	F: lebhaft gelb L: gelb
Formylviolett S 4 B Wolle	F: röthlich gelb L: gelb	blauer	F: röthlichgelb L: hellgelb
Formylviolett 6 B Wolle	F: hellgelbbraun L: gelb	keine Veränderung	F: gelblich grün L: gelblich grün
Echtsäureviolett 10 B Wolle	F: grün, dann grüngelb L: gelblich	lebhaft blaugrün	F: lebhaft grün, da bernsteingelb L: gelblich
Alkaliviolett Wolle	F: lebhaft orange L: gelb	blaugrün	F: lebhaft orange L: gelb
Reginaviolett Wolle	F: braun L: schmutzig braun	blauer	F: dunkelgrau L: hellbraun
Violamin R Wolle	F: roth L: schmutzig roth	. . .	F: blauer L: rosa
Violamin B Wolle	F: lebhaft scharlach L: stumpf roth	. . .	F: blauviolett L: . . .
Indigoextract Wolle	F: olivgrau, b. Verd. blau L: grau	keine Veränderung	F: stumpfer L: hellblau
Sulfocyanin G Wolle	F: blaugrün L: hellblau	keine Veränderung	F: grün L: . . .
Sulfocyanin 3 R Wolle	F: blaugrün, b. Verd. blau L: blau	keine Veränderung	F: dunkelgrün, Far kehrt b. Verd. wiede L: . . .
Alkaliblau 4 B Wolle	F: lebhaft roth L: braunroth	keine Veränderung	F: röther L: hellgrün
Wasserblau Wolle	F: stumpf roth L: roth	keine Veränderung	F: lebhafter L: hellblau
Patentblau (superfein) Wolle	F: grüner, wird dunkelgelb L: . . .	lebhaft smaragdgrün	F: lebhaft gelbgrün, wi bernsteingelb L: hellgelb

10 % HCl	HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10 % Na OH	$SnCl_2$ + HCl
keine Veränderung	bordeauxroth	blau	blau	keine Veränderung
keine Veränderung	tief bordeaux	blau	rothstichig blau	keine Veränderung
keine Veränderung	rothbraun	blau	blau	keine Veränderung
keine Veränderung	braunroth	blau	blau	keine Veränderung
keine Veränderung	braunroth	blau	röthlich violett	farblos
—	grüngelb mit grünem Rand	F: stumpf braun L: . . .	F: stumpf hellbraun L: . . .	violett
—	orangeroth mit blauem Rand	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: blau L: schwach violett	stumpfroth
—	orangeroth mit blaugrün. Rand	. . .	F: rothblau L: . . .	stumpfroth
—	orangeroth	F: braunroth L: . . .	F: braunroth L: beim Erwärmen entfärbt	. . .
—	lebhaft gelb	F: entfärbt L: . . .	F: entfärbt L: . . .	wenig Veränderung
—	gelb mit grünblauem Rand	F: entfärbt L: . . .	F: beinahe entfärbt L: . . .	blauer
—	gelb mit grünlichem Rand	F: entfärbt, Farbe kehrt a. d. Luft wied. L: . . .	F: entfärbt L: . . .	pfaugrün
—	gelb	F: heller L: . . .	F: fast entfärbt L: . . .	lebhaft grün
grün	grün	blau	hellgrau	rothbraun
—	grün mit grüngelbem Rand	F: . . . L: hellblau	. . .	. . .
—	gelb	F: farblos L: . . .	F: farblos L: . . .	blaugrün
—	gelb mit blaugrünem Rand	F: entfärbt L: . . .	F: entfärbt (schmutzig braun) L: . . .	viel blauer
—	stumpf scharlach	F: . . . L: rosa	F: kirschroth L: . . .	blauer
—	lebhaft scharlach	F: röther L: rosa	F: rothviolett L: . . .	. . .
—	gelb mit grünem Rand	F: grün L: hellgelb	F: gelb L: gelb	langsam entfärbt
—	bräunlich	F: keine Wirkung L: hellblau	F: keine Wirkung L: . . .	entfärbt
—	orange	F: keine Wirkung L: hellviolett	F: keine Wirkung L: . . .	entfärbt
—	grün mit dunklem Rand	F: entfärbt L: hellblau	F: purpurbraun L: . . .	. . .
—	grün	F: entfärbt L: . . .	F: hell braunroth L: . . .	wenig Veränderung
—	gelb mit grünem Rand	F: wenig Veränderg. L: farblos	F: grüner L: hellblau	zuerst lebhaft grün, dann hellgelb

Farbstoff	konc. H_2SO_4	10% H_2SO_4	konc. HCl
Cyanin B Wolle	F: grün, wird schmutzig gelb L: . . .	lebhaft grünblau	F: lebhaft grünblau, wird gelb L: . . .
Echtsäureblau B Wolle	F: hellbraun, b. Verd. blau L: hellbraun, b. Verd. hellblau	wenig Veränderung	F: gelb, beim Verdünn: blau L: . . .
Thiokarmin R Wolle	F: dunkelgrün L: schmutzig grün, beim Verdünnen blau	. . .	F: blaugrün L: blaugrün
Indulin NN (wasserlöslich) Wolle	F: lebhafter und röther L: blau, beim Verd. violett	wenig Veränderung	F: lebhafter L: hellblau
Nigrosin (wasserlöslich) Wolle	F: dunkelviolett L: blau	. . .	F: dunkler L: röthlich blau
Naphtazinblau Wolle	F: grünblau L: blaugrün, b. Verd. rothblau	wenig Veränderung	F: . . . L: blau
Naphtylblau Wolle	F: grün L: wenig Veränderung	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Naphtylviolett Wolle	F: grün L: wenig Veränderung	röther	F: röther L: . . .
Methylviolett B Wolle	F: orange, Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: gelb	F: blaugrün L: grünblau	F: orange, Farbe kel beim Verdünnen wied L: gelb
Methylviolett 6 B Wolle	F: orange, b. Verd. lebhaft blau. L: gelb, b. Verd. lebhaft blau	grünblau	F: orange L: gelb
Krystallviolett Wolle	F: orange, b. Verd. grün bis violett L: orange, beim Verd. grün	dunkelgrün	F: orange L: gelb
Aethylviolett Wolle	F: orange, beim Verd. grün bis violett L: gelb, b. Verd. gelb	F: dunkelolivgrün L: gelb	F: orange L: gelb
Victoriablau B Wolle	F: roth, Farbe kehrt beim Verd. wieder L: roth	F: keine Veränderung L: gelblich	F: roth, Farbe kehrt be Verdünnen wieder L: roth
Victoriablau 4 R Wolle	F: roth, Farbe kehrt beim Verd. wieder L: roth	keine Veränderung	F: roth, Farbe kehrt be Verdünnen wieder L: roth
Nachtblau Wolle	F: roth L: roth	F: grün L: gelb	F: lebhaft roth L: roth
Methylenblau 4 B Wolle	F: olivgrün L: grün	F: wenig Veränderg. L: hellblau	F: heller L: blau
Toluidinblau Wolle	F: dunkelolivgrün L: grünlich	F: keine Wirkung L: hellblau	F: geringe Veränder L: blau
Nilblau Wolle	F: roth L: braun	F: grüner L: hellgelb	F: grüngelb L: grüngelb
Neutralblau Wolle	F: orange L: gelb	lebhaft grün	F: lebhaft orange L: gelb
Basler Blau Wolle	F: olivgrün L: gelb	. . .	F: röther, b. Verdün blau L: rothviolett
Indazin Wolle	F: schmutzig dunkelgrün L: . . .	F: wenig Veränderg. L: schwach rothblau	F: dunkler L: blau
Metaphenylenblau B Wolle	F: schmutzig grau L: . . .	. . .	F: . . . L: blau
Paraphenylenblau Wolle	F: dunkler L: blau	. . .	F: dunkler L: blau

10 % HCl	HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10 % Na OH	$Sn Cl_2$ + HCl
—	gelb mit grünem Rand	F: lebhafter L: schwach blau	F: olivgrün L: . . .	. . .
—	gelbgrün	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: hellblaugrün L: farblos	grün
—	grün mit hellerem Rand	F: etwas dunkler L: . . .	F: dunkler L: . . .	etwas grüner
—	dunkelviolett	F: wenig Veränderg. L: farblos	F: rothviolett L: farblos	wenig Veränderung
—	. . .	F: marron L: . . .	F: schmutzig marron L: . . .	. . .
—	dunkelviolett	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: dunkler L: . . .	stumpfer
—	braunroth	F: stumpfer L: . . .	F: stumpfer L: . . .	keine Wirkung
—	dunkelroth	F: keine Wirkung L: . . .	F: grauer L: . . .	keine Wirkung
—	gelb mit grünem Rand	F: beinahe entfärbt L: . . .	F: entfärbt langsam L: . . .	blaugrün
—	gelb	F: viel heller L: farblos	F: viel heller L: farblos	blau
—	gelb mit dunklerem Rand	F: heller L: . . .	F: heller L: . . .	dunkelgrün
—	gelb mit orangem Rand	F: blauer L: . . .	F: blauer L: . . .	grün
—	grüngelb mit rothem Rand	F: schmutzig violett L: farblos	F: dunkel marron L: farblos	dunkler
—	grüngelb mit braunem Rand	F: geringe Veränder. L: . . .	F: röthlich violett L: . . .	. . .
—	roth mit grünem Rand	F: grau L: . . .	F: röthlich braun L: . . .	grüner
—	grün	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: stumpfblauviolett L: . . .	entfärbt
—	olivgrün	. . .	F: stumpf karmoisin L: . . .	entfärbt
—	braungelb mit grünem Rand	F: dunkelviolett L: . . .	F: tief karmoisin L: . . .	. . .
—	grün mit gelb-orangem Rand	F: lavendel L: . . .	F: viel heller L: . . .	grün
—	blauroth	F: keine Veränderg. L: hellblau	F: dunkler L: . . .	lebhafter
—	marron mit grünlichem Rand	. . .	F: röther L: . . .	. . .
—	stumpf grün	. . .	F: stumpfer L: . . .	. . .
—	grüngelb	F: violett L: . . .	F: purpur L: . . .	heller

Farbstoff	konc. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konc. HCl
Indaminblau B Wolle	F: viel dunkler L: lebhaft blau	dunkler	F: dunkler L: lebhaft blau
Indoïnblau Wolle	F: dunkel olivgrün, beim Verd. blauviolett L: olivgrün	. . .	F: blaugrün L: schieferfarbig
Lanacylblau BB Wolle	grün	geringe Veränderung	violettroth
Wollviolett S Wolle	roth	geringe Veränderung	roth
Delphinblau B Wolle	rothviolett	keine Veränderung	roth
Neupatentblau Wolle	grüngelb	geringe Veränderung	farblos
Cyanol extra Wolle	grün, dann heller, zuletzt gelb	keine Veränderung	grün, dann gelb werden
Alizarin-Saphirol B Wolle	gelbbraun	keine Veränderung	braungelb
Chromazonblau Wolle	geringe Veränderung	geringe Veränderung	roth
Wollblau BB Wolle	grün	geringe Veränderung	gelb
Wollblau R Wolle	grün	geringe Veränderung	gelb
Erioglaucin Wolle	geringe Veränderung	geringe Veränderung	gelb
Eriocyanin Wolle	geringe Veränderung	keine Veränderung	gelbgrün
Lanacylmarineblau Wolle	F: dunkelgrün L: dunkelgrün	keine Veränderung	F: röthlicher L: röthlich
Janusblau G Baumwolle, Wolle, Seide	schmutzig gelblich grün	keine Veränderung	dunkelgrün
Janusblau R Baumwolle, Wolle, Seide	schmutzig gelblich grün	keine Veränderung	dunkelgrün
Janusdunkelblau R Wolle	gelbgrün	etwas violett	grünstichig blau
Janusdunkelblau B Wolle	gelbgrün	schwach violett	grünstichig blau
Nigrosin (spritlöslich) Wolle	F: dunkelgrünlich schiefer L: dunkelgrau	. . .	F: dunkelschiefer L: . . .
Indol-Blau R auf Tannin-Antimon Baumwolle	dunkelgrün	keine Veränderung	blaugrün
Janusdunkelblau R Baumwolle	gelbgrün	keine Veränderung	grünstichig blau
Janusdunkelblau B Baumwolle	gelbgrün	keine Veränderung	grünstichig blau
Nigrisin Baumwolle	F: grünoliv L: grünlich	wenig Veränderung	F: bräunlich L: . . .
Meldolablau Baumwolle	F: schwarz, Farbe kehrt b. Verdünnen wieder L: schwärzlich, b. Verd. blau	. . .	F: violettgrau L: röthlich
Prune pure Baumw.	blau	roth	blau

10 % HCl	HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10 % Na OH	$Sn Cl_2$ + HCl
—	stumpf grün	. . .	F: purpur L: . . .	. . .
—	lebhaft grüngelb	. . .	F: b. Stehen violett L: rosa	grüner
keine Veränderung	braungelb	geringe Veränderung	roth	langsam schwächer
roth	gelb	geringe Veränderung	violetter	langsam schwächer
keine Veränderung	braun	violetter	violetter	etwas schwächer
grünlicher	grün, sofort gelb	geringe Veränderung	färbt schwach ab	geringe Veränderung
grün	gelb	dunkler, blau abfärbend	schmutzig grün	dunkelgrün
keine Veränderung	grün	färbt schwach ab	färbt schwach ab	geringe Veränderung
geringe Veränderung	braun	geringe Veränderung	violetter	schwächer
geringe Veränderung	braungelb	schwächer	schwächer	dunkler m. Grünstich
geringe Veränderung	braungelb	geringe Veränderung	geringe Veränderung	dunkler m. Grünstich
geringe Veränderung	rothgelb	färbt blau ab	Stich ins Grüne	grüner
geringe Veränderung	rothgelb	lebhafter	geringe Veränderung	geringe Veränderung
: röthlicher : farblos	dunkelgelb	F: blau L: blau	F: dunkelrothbraun L: röthlich	entfärbt
keine Veränderung	blaugrün	keine Veränderung	keine Veränderung	Baumwolle: farblos, Wolle: farblos, Seide: blaugrau, etwas geschwächt
keine Veränderung	Baumwolle: gelbgrün Wolle: gelbgrün Seide: bläulich grün	keine Veränderung	keine Veränderung	Baumwolle: farblos, Wolle: farblos, Seide: blaugrau, etwas geschwächt
keine Veränderung	dunkelgrün	keine Veränderung	keine Veränderung	hell rothbraun
keine Veränderung	dunkelgrün	keine Veränderung	keine Veränderung	hell rothbraun
—	. . .	F: braun L: grau	F: purpurbraun L: . . .	. . .
keine Veränderung	gelbgrün	violett	färbt bräunl. gelb ab	färbt röthlich ab
keine Veränderung	dunkelgrün	F: geringe Veränder. L: röthlich	röthlich	hellbraun
keine Veränderung	dunkelgrün	F: geringe Veränder. L: röthlich	röthlich	hellbraun
—	zuerst bräunlich, dann farblos	F: wenig Wirkung L: . . .	F: bräunlich L: bräunlich	entfärbt
—	F: violett L: violett	F: dunkelrothbraun L: schwach bräunlich	F: dunkelrothbraun L: schwach bräunlich	zuerst grün, dann langsam entfärbt
roth	graugrün	färbt violett ab	färbt violett ab	schwach gelbgrün

Farbstoff	konc. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konc. HCl
Muscarin J Baumwolle	grün	geringe Veränderung	färbt blau ab
Setoglaucin Baumwolle	braungelb	Lösung grünlich gelb	orange
Setocyanin Baumwolle	braungelb	Lösung grünlich gelb	orange
Neumethylenblau Baumwolle	moosgrün	geringe Veränderung	grün
Gallazin Baumwolle	grünlich blau	geringe Veränderung	geringe Veränderung
Coreïne AB Baumwolle	bordeauxroth	färbt röthlich ab	roth
Phenocyanin Baumwolle	blaugrün	geringe Veränderung	schwächer
Diaminschwarz RO Baumwolle	F: tiefblau L: blau	keine Veränderung	F: röther L: farblos
Diaminschwarz BO Baumwolle	F: tiefblau L: blau	. . .	F: röther L: farblos
Diaminschwarz BO m. Phenylendiamin entwickelt Baumwolle	F: tiefblau L: . . .	keine Veränderung	F: keine Veränderung L: . . .
Diaminblauschwarz mit Resorcin entwickelt Baumwolle	F: dunkler L: . . .	keine Veränderung	F: keine Veränderung L: . . .
Diaminjetschwarz OO Baumwolle	F: tiefblau L: beim Verdünnen violett	keine Veränderung	F: keine Veränderung L: hell violett
Oxydiaminschwarz N Baumwolle	F: stumpf grünblau L: b. Verd. stumpf violett	keine Veränderung	F: keine Veränderung L: hell violett
Diazobrillantschwarz B m. β-Naphtol entwickelt Baumwolle	F: dunkelblau L: blau	. . .	F: dunkelgrün L: . . .
Violettschwarz Baumwolle	F: tiefblau L: blau	wenig Veränderung	F: blauer L: farblos
Columbiaschwarz R Baumwolle	F: tief rothblau L: beim Verdünnen purpur	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Columbiaschwarz FF extra Baumwolle	grünschwarz	keine Veränderung	blauschwarz
Benzoschwarz S extra Baumwolle	F: dunkelviolett L: violett	grüner	F: dunkelviolett L: farblos
Benzograu S extra Baumwolle	F: dunkelviolett L: grünblau	grün	F: blauer L: farblos
Benzoechtgrau Baumwolle	F: grünlich grau L: b. Verd. schmutzig purpur	. . .	F: dunkler L: . . .
Neutralgrau G Baumwolle	schwarzgrün	violett	blau
Palatinschwarz 4 B	färbt blau ab	geringe Veränderung	färbt etwas blauviolett
Chromanilschwarz F Baumwolle: grauschwarz	blau	keine Veränderung	Lösung bräunlich gel
Chromanilschwarz B F Baumwolle: grauschwarz	blauschwarz	keine Veränderung	Lösung gelb
Chromanilschwarz R F Baumwolle: grauschwarz	blauschwarz	keine Veränderung	Lösung grünlich gel

10 % HCl	HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10 % Na OH	$Sn Cl_2$ + HCl
geringe eränderung	violettroth	färbt schwach ab	grau	farblos
Lösung rünlich gelb	braunschwarz	heller	geringe Veränderung	orange
Lösung rünlich gelb	braunroth	dunkelgrün	braungelb	orange
geringe eränderung	dunkelgrün	violett	roth	farblos
keine eränderung	braungelb	geringe Veränderung	schmutzig rothviolett	schwächer
färbt röthlich ab	gelbbraun	blauer	blauer	schwächer
geringe eränderung	braungelb	geringe Veränderung	geringe Veränderung	lebhafter
—	violett	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: rothviolett L: rosa	entfärbt
—	violett	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: röther L. rosa	entfärbt
—	. . .	F: keine Veränderg. L: . . .	F: keine Veränderg. L: . . .	entfärbt
—	. . .	F: keine Veränderg. L: . . .	F: keine Veränderg. L: . . .	entfärbt
—	dunkelgraue bis schwarze Lösung	F: röther L: blauroth	F: röther L: blauroth	entfärbt
—	rothbraun	F: röther L: hellbraun	F: beinahe entfärbt L: hellroth	entfärbt
—	purpur	F: keine Veränderg. L: . . .	F: keine Veränderg. L: . . .	gelb
—	rothorange	F: wenig Veränderg. L: violett	F: wenig Veränderg. L: rosa	entfärbt
—	dunkelbraun	F: wenig Wirkung L: . . .	F: . . . L: blassroth	beinahe entfärbt
keine eränderung	roth	geringe Veränderung	geringe Veränderung	farblos
—	gelbroth	F: rothviolett L: rosa	F: rothviolett L: schwach roth	entfärbt
—	gelbroth	F: röther L: . . .	F: rothviolett L: farblos	entfärbt
—	hellbraun	F: . . . L: purpur	F: . . . L: hellbraun	entfärbt
violett	blau	geringe Veränderung	geringe Veränderung	farblos
geringe eränderung	braun abfärbend	blau	blau	geringe Veränderung
keine eränderung	Lösung gräulich blau m. violettem Stich	geringe Veränderung	färbt ganz schwach ab	gelblich
keine eränderung	Lösung roth-braun	färbt schwach ab	färbt ganz schwach ab	bräunlich gelb
keine eränderung	Lösung roth-braun	färbt ganz schwach ab	färbt etwas röthl. ab	gelblich grün

Farbstoff	konc. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konc. HCl
Dianilschwarz G Baumwolle	blau	keine Veränderung	F: bläulich L: röthlich
Dianilschwarz R Baumwolle	blau	keine Veränderung	F: bläulich L: röthlich
Direkt-Tiefschwarz E Baumwolle	bläulich violett	keine Veränderung	färbt röthlich ab
Diazoschwarz R Baumwolle	blau	keine Veränderung	Faser blauer
Vidal-Schwarz Baumwolle	grünschwarz	keine Veränderung	geringe Veränderung
Vidalschwarz S Baumwolle	blauschwarz	keine Veränderung	geringe Veränderung
Plutoschwarz G Baumwolle	braunschwarz	keine Veränderung	violett
Polyphenylschwarz B Baumwolle	blau	keine Veränderung	blau
Diphenylblauschwarz Baumwolle	blauer	keine Veränderung	violetter
Immedialschwarz V extra Baumwolle	blaugrau	fast keine Veränderung (bläulich)	geringe Veränderung (bräunlich)
Immedialschwarz V extra, nachbehandelt mit $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4$ Baumwolle	blaugrau	etwas bläulich	keine Veränderung
Diamineralschwarz B Baumwolle	blauviolett	bläulich	blau
Diamineralschwarz B nachbehandelt mit $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4$ Baumwolle	blauviolett	bläulich	blau
Sambesischwarz Baumwolle	dunkelgrün	bräunlich	braun
Sambesischwarz entw. mit Nerogen Baumwolle	blauviolett	keine Veränderung	bläulich
Sambesischwarz D Baumw.: graublau	Faser und Lösung grün mit blauem Stich	Faser röthlich violett	F: schmutzig braunge L: bläulich
Sambesischwarz F Baumw.: graublau	blauschwarz	geringe Veränderung	F: geringe Veränderu L: schwach bläulich
Sambesischwarz BR Baumw.: graublau	grün mit bläulichem Stich	keine Veränderung	geringe Veränderung
Oxydiaminschwarz A Baumwolle	blau	keine Veränderung	keine Veränderung
Cubaschwarz R (Petersen) Baumwolle	blau	keine Veränderung	etwas blau
Diazoblau Baumwolle	blau	keine Veränderung	graublau
Glycinblau Baumw.	blau	etwas blauer	violett
Azo-Schwarzblau Baumwolle	blauer	blauer	violetter
Phenaminblau Baumwolle	grün	geringe Veränderung	etwas schwächer
Erié-Blau GG Baumwolle	grünblau	keine Veränderung	grünblau

10 % HCl	HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10 % Na OH	$SnCl_2$ + HCl
keine Veränderung	F: grauschwarz L: rothbraun	keine Veränderung	geringe Veränderung	farblos
keine Veränderung	grauschwarz	keine Veränderung	geringe Veränderung	schwach braungelb
keine Veränderung	braunroth	—	geringe Veränderung	bleibt lange unverändert
keine Veränderung	schmutzig rothbraun	geringe Veränderung	wird etwas violett	farblos
keine Veränderung	färbt grau ab	geringe Veränderung	färbt blaugrün ab	schmutzig gelbbraun
keine Veränderung	violett	geringe Veränderung	färbt blaugrün ab	schmutzig gelbbraun
keine Veränderung	braunroth	blauer	blauer	farblos
keine Veränderung	braunroth	blauer	blauer	farblos
keine Veränderung	grau	violetter	violetter	farblos
keine Veränderung	F: bräunlich L: bordeauxroth	keine Veränderung	keine Veränderung	entfärbt
keine Veränderung	F: braun L: bordeauxroth	keine Veränderung	schwach blau	entfärbt
schwach blau	hell rothbraun	schwach hellblau	schwach bräunlich	zuerst lila, dann entfärbt
schwach bläulich	rothbraun	hellblau	schwach blau	entfärbt
bräunlich	magenta	schwach violett	schwach blau	entfärbt
keine Veränderung	dunkel rothbraun	keine Veränderung	keine Veränderung	entfärbt
röthlich violett	blauviolett	färbt schwach graublau ab	färbt graublau ab	farblos
geringe Veränderung	blaugrün, nach einiger Zeit rothbraun	färbt bläulich ab	geringe Veränderung	farblos
geringe Veränderung	violett mit röthlichem Stich	färbt blau ab	färbt bläulich ab	schwach bläulich grün
keine Veränderung	dunkelroth	F: dunkler L: schwach blau	F: dunkler L: schwach blau	entfärbt
keine Veränderung	rothbraun	schwach violett	schwach violett	entfärbt
keine Veränderung	braunroth	geringe Veränderung	geringe Veränderung	rasch rosa werdend
etwas blauer	grün	etwas röther	etwas röther	violett, langsam entfärbend
geringe Veränderung	schmutzig braunroth	geringe Veränderung	violettschwarz	blauviolett
geringe Veränderung	violettroth	geringe Veränderung	schwächer	farblos
keine Veränderung	braungelb	violettblau	violettblau	entfärbt

Farbstoff	konc. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konc. HCl
Trisulfonblau B Baumwolle	grünblau	geringe Veränderung	dunkler
Trisulfonblau R Baumwolle	grünblau	geringe Veränderung	dunkler
Trisulfonviolett B Baumwolle	dunkelblau	geringe Veränderung	violetter
Oxaminblau RRR Baumwolle	dunkel blaugrün	geringe Veränderung	dunkler
Oxaminviolett Baumwolle	dunkelblau	geringe Veränderung	dunkler
Sambesiindigblau Baumwolle	blaugrün	keine Veränderung	F: violett L: schwach violett
Sambesiindigblau m. β-Naphtol entw. Baumwolle	blaugrün	keine Veränderung	keine Veränderung
Diaminogen mit β-Naphtol Baumw.	violettschwarz	keine Veränderung	blau
Diaminogenblau BB Baumwolle	blauviolett	keine Veränderung	F: etwas blauer L: schwach blau
Diaminogenblau BB m. β-Naphtol entw. Baumwolle	röthlich grau	keine Veränderung	F: etwas blauer L: schwach weinroth
Diamineralblau R Baumwolle	F: blaugrün L: blaugrün	etwas blauer	etwas blauer
Diamineralblau R nachbehandelt mit $K_2Cr_2O_7$ Baumw.	F: blau L: blau	keine Veränderung	schwach violett
Benzoschwarzblau G Baumwolle	F: grün L: schwach blau	keine Veränderung	F: grüner L: farblos
Benzoschwarzblau R Baumwolle	F: grünblau L: blau	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Azoviolett Baumwolle	F: grünblau L: blau	blau	F: blau L: farblos
Azomauve Baumwolle	F: grünblau L: . . .	heller	F: blau L: . . .
Kongokorinth G Baumwolle	F: tiefblau L: blau	blau	F: blau L: farblos
Kongokorinth B Baumwolle	F: tiefblau L: blau	violett	F: röthlich blau L: farblos
Heliotrop 2B Baumwolle	F: violett L: violett	wenig Veränderung	F: blauer L: farblos
Diaminviolett N Baumwolle	F: grünblau L: schwach grünblau	etwas blauer	F: blauer L: farblos
Azoblau Baumwolle	F: grünblau L: blau	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Benzoazurin G Baumwolle	F: grünblau L: blau	röther	F: wenig Veränderung L: . . .
Benzoazurin 3 G Baumwolle	F: grünblau L: blau	wenig Veränderung	F: dunkler L: farblos
Brillantazurin 5 G Baumwolle	F: blaugrün L: hellgrün	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Sulfonazurin Baumwolle	F: violett L: violett	wenig Veränderung	F: schmutzig violett L: . . .
Diamintiefschwarz SS Baumwolle	blauschwarz	geringe Veränderung	blauviolett

10 % HCl	HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10 % Na OH	$Sn Cl_2$ + HCl
keine Veränderung	röthlich	violett	violett	violett
keine Veränderung	röthlich	geringe Veränderung	violett	violett
keine Veränderung	röthlichbraun	violett	violett	schwach violett
keine Veränderung	roth	violett	violett	schwach violett
keine Veränderung	schmutzig violett	röther	röther	schwach violett
keine Veränderung	karminroth	F: geringe Veränder. L: violett	färbt röthlich ab	entfärbt
keine Veränderung	hell rothbraun	keine Veränderung	keine Veränderung	entfärbt
keine Veränderung	roth	violetter	blauer	farblos
keine Veränderung	schwach braunroth	F: geringe Veränder. L: schwach blau	F: violett L: schwach violett	entfärbt
keine Veränderung	hellbraun	F: dunkler L: schwach röthlich	F: etwas blauer L: rothviolett	entfärbt
was blauer	hell rothbraun	F: schwach violett L: schwach violett	F: schwach violett L: schwach violett	lila
keine Veränderung	dunkel rothbraun	keine Veränderung	schwach violett	entfärbt
—	bräunlich roth	F: keine Veränderg. L: . . .	F: etwas dunkler L: farblos	entfärbt
—	hellbraun	F: violett L: schwach rosa	F: rothviolett L: farblos	entfärbt
—	roth	F: karmoisin L: . . .	F: karmoisin L: farblos	entfärbt
—	. . .	F: etwas röther L: . . .	F: röther L: . . .	entfärbt
—	braun	F: lebhafter L: rosa	F: röther L: farblos	entfärbt
—	braun	F: viel röther L: rosa	F: viel röther L: farblos	entfärbt
—	rothorange	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: karmoisin L: farblos	entfärbt
—	braun	F: röther L: . . .	F: röther L: farblos	entfärbt
—	orange	F: rothviolett L: rosa	F: fuchsinroth L: rosa	entfärbt
—	hellbraun	F: rothviolett L: rosa	F: karmoisin L: schwach rosa	entfärbt
—	orange	F: violett L: rosa	F: rothviolett L: rosa	entfärbt
—	karmoisin	F: rothviolett L: farblos	F: rothviolett L: farblos	entfärbt
—	gelb	F: keine Veränderg. L: . . .	F: keine Veränderg. L: . . .	entfärbt
geringe Veränderung	braunroth	dunkler	violett	farblos

Farbstoff	konc. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konc. HCl
Diaminblau 3 R Baumwolle	F: grünblau L: blau	wenig Veränderung	F: dunkler L: farblos
Diaminblau od. Benzoblau, BX, 2B, 3 B Baumwolle	F: grünblau L: blau	röther	F: violett L: farblos
Diaminblau 6 G Baumwolle	F: schmutzig olivgrau L: . . .	wenig Veränderung	F: wenig Veränderun L: . . .
Chicagoblau B Baumwolle	F: grünblau L: grünblau b. Verd. violett	keine Veränderung	F: keine Veränderun L: . . .
Gelbe und orange Farben.			
Gelbholz m. Chrombeize Wolle	F: dunkelgelb, rothbraun werdend L: gelb	wenig Veränderung	lebhafter
Quercitron mit Chrombeize Wolle	F: grüngelb, braun werdend L: gelb	wenig Veränderung	F: wenig Veränderun L: gelb
Wau mit Zinnbeize Wolle	F: dunkler L: gelb	. . .	F: heller und lebhaft L: gelb
Kreuzbeeren mit Zinnbeize Wolle	F: braun L: gelb	wenig Veränderung	F: sehr wenig Veränd L: gelb
Fisetholz m. Chrombeize Wolle	F: orange, b. Stehen gelb L: gelb	. . .	F: dunkler L: gelb
Curcuma Wolle	rothbraun	. . .	F: terracotta, braun we L: hellroth
Galloflavin mit Chrombeize Wolle	missfarbig	wenig Veränderung	F: grüner L: hellgelb
Alizaringelb A mit Chrombeize Wolle	F: stumpf dunkelgelb L: schwach gelb	. . .	F: wenig Veränderun L: . . .
Walkgelb mit Chrombeize Wolle	F: lebhaft rothorange L: rothorange, beim Verdünnen hellgelb	keine Veränderung	F: karmoisin L: rothorange
Anthracengelb mit Chrombeize Wolle	F: stumpf dunkelmarron L: schmutzig braunmarron	viel dunkler, (braun)	F: sehr dunkel purp L: . . .
Flavazol m. Chrombeize Wolle	F: lebhaft scharlach L: orange	scharlach	F: karmoisin L: gelb
Diamantgelb G mit Chrombeize Wolle	F: dunkel orangeroth L: . . .	hell rothbraun	F: dunkel orangeroth L: hellgelb
Patentfustin mit Chrombeize Wolle	F: braunroth L: roth	dunkler	F: braunroth L: schwach gelb
Alizarinorange mit Chrombeize Wolle	F: dunkler L: hellbraun	F: wenig Veränderg. L: etwas dunkler	F: heller L: gelb
Tuchorange mit Chrombeize Wolle	F: dunkel violett L: tief violett	dunkler	F: dunkel violett L: . . .
Beizengelb Wolle	roth	keine Veränderung	rothbraun
Janusgelb R Baumwolle, Wolle, Seide	kirschroth	keine Veränderung	roth
Pikrinsäure Wolle	F: missfarbig, Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: beim Verdünnen gelb	F: wenig Veränderg. L: hellgelb	F: entfärbt L: . . .
Naphtolgelb Wolle	F: entfärbt L: . . .	heller	F: entfärbt L: . . .
Naphtolgelb S Wolle	F: brauner L: farblos	heller	F: entfärbt L: . . .

10 % HCl	HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10 % Na OH	$Sn Cl_2$ + HCl
—	orangegelb	F: rothviolett L: rosa	F: fuchsinroth L: rosa	entfärbt
—	hellbraun	F: violett L: farblos	F: rothviolett L: farblos	entfärbt
—	gelb	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: röther L: farblos	hell violett
—	hellroth	F: keine Wirkung L: . . .	F: wenig Wirkung L: . . .	entfärbt
—	dunkelbraun	dunkler	F: etwas dunkler L: schwach gelb	lebhafter
—	gelb	F: brauner L: gelb	F: etwas dunkler L: gelb	wenig Veränderung
—	hellbraun	braun	F: orange L: gelb	röther
—	gelb	brauner	F: brauner L: gelb	lebhafter
—	braungelb	F: orange L: gelb	F: rothbraun L: gelb	gelber
—	gelb	F: scharlach L: orange	F: scharlach L: orange	rothbraun
—	stumpf gelb	F: wenige Veränder. L: farblos	F: etwas dunkler L: hellgelb	heller
—	grüngelb	F: dunkler L: . . .	F: dunkler L: . . .	. . .
—	orange	F: röther L: . . .	F: brauner L: lebhaft gelb	entfärbt
—	orangegelb mit dunkel-purpurnem Rand	F: etwas dunkler L: . . .	F: dunkler L: . . .	. . .
—	lebhaft scharlach	keine Veränderung	keine Veränderung	scharlach
—	lebhaft orangeroth	F: etwas dunkler L: . . .	F: etwas dunkler L: . . .	hell rothbraun
—	stumpf roth	F: dunkelbraun L: hellbraun	F: dunkelbraun L: hellbraun	terracotta
—	schmutzig gelb	F: röther L: . . .	F: röther L: . . .	wenig Wirkung
—	schmutzigroth m. dunkelviol. Rand	F: etwas dunkler L: hellrosa	F: dunkler L: . . .	. . .
röther	braunroth	geringe Veränderung	orange	röther
keine Veränderung	kirschroth	färbt schwach gelb ab	roth	Baumwolle: farblos, Wolle: gelblich, Seide: gelblich
—	strohgelb	F: orange L: gelb	F: orange L: gelb	heller
—	. . .	F: blasser L: gelb	F: wenig Veränder. L: gelb	entfärbt
—	brauner	F: lebhafter L: gelb	F: wenig Veränder. L: gelb	entfärbt

Farbstoff	konc. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konc. HCl
Aurantia Wolle	F: entfärbt L: . . .	heller	F: entfärbt L: . . .
Echtgelb G Wolle	F: lebhaft terracotta L: gelb	F: orange, b. Stehen lebhaft scharlach L: rosa	F: scharlach L: roth
Azoflavin Wolle	F: rothviolett L: . . .	dunkler	F: rothviolett L: karmoisin
Metanilgelb Wolle	F: dunkel purpur L: . . .	braunroth, Purpur werdend	F: lebhaft purpur L: röthlich purpur
Jaune solide N Wolle	F: schmutzig grün, beim Verdünnen violett L: beim Verdünnen violett	F: marron L: violett	F: rothviolett L: rothviolett
Methylorange Wolle	F: karmoisin L: . . .	karmoisin	F: karmoisin L: rosa
Tropaeolin 00 Wolle	F: dunkel blauviolett L: violett	dunkelmarron	F: dunkel rothviolett L: tief rothviolett
Orange II Wolle	F: lebhaft scharlach, karmoisin werdend L: scharlach	. . .	F: scharlach bis karmoisin L: rosa
Orange G Wolle	F: karmoisin L: roth	wenig Wirkung	F: scharlach L: rosa
Orange GT Wolle	F: lebhaft karmoisin L: karmoisin	. . .	F: lebhaft roth L: rosa
Orange R Wolle	F: karmoisin L: roth	. . .	F: scharlach L: rosa
Croceïnorange Wolle	F: orangegelb L: roth	lebhafter	F: roth L: roth
Tartrazin Wolle	F: dunkler L: lebhaft gelb	keine Veränderung	F: etwas dunkler L: gelb
Walkgelb O Wolle	F: dunkel karmoisin, beim Verdünnen gelb L: bläulich roth	etwas dunkler	F: stumpf karmoisin L: karmoisin
Chinolingelb Wolle	F: stumpf rothgelb L: schwach gelb	. . .	F: bernsteingelb L: schwach gelb
Uranin (Fluoresceïn) Wolle	F: grüngelb L: grüngelb	F: heller L: gelb	F: lebhafter L: gelb
Phosphin Wolle	F: schmutzig grüngelb L: hellgelb	orange	F: lebhafter und hell L: gelb
Chrysoidin R Wolle	F: gelbbraun L: gelb	orange	F: scharlach L: rosa
Thioflavin S Wolle	F: braun, b. Stehen farblos L: . . .	heller	F: entfärbt L: . . .
Resoflavin Wolle	F: unverändert L: schmutzig gelbgrün	unverändert	heller
Pyraminorange 3 G Wolle	gelbbraun	bräunlich	braun
Pyraminorange Baumwolle	braungelb	keine Veränderung	röther
Phenoflavin DFL Wolle	braungelb	keine Veränderung	roth
Akridingelb Wolle	grüngelb	geringe Veränderung	roth
Akridinorange Wolle	grüngelb	röther	grüngelb

10 % HCl	HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10 % Na OH	$SnCl_2$ + HCl
—	. . .	F: orange L: . . .	F: orangeroth L: . . .	. . .
—	gelb, m. lebhaft rothem Rand	F: wenig Wirkung L: gelb	F: dunkler L: gelb	entfärbt
—	roth mit purpurnem Rand	F: wenig Wirkung L: . . .	F: grüner u. dunkler L: . . .	heller
—	roth mit purpurnem Rand	F: wenig Wirkung L: . . .	F: lebhafter L: . . .	braun, purpur werdend
—	gelb mit orange und marron Rand.	F: lebhafter L: . . .	. . .	. . .
—	gelb mit karmoisin Rand	F: keine Wirkung L: . . .	F: wenig Wirkung L: . . .	. . .
—	roth mit marron Rand	F: lebhafter L: . . .	F: lebhafter L: . . .	dunkler
—	gelb mit scharlach Rand	F: dunkler L: hellorange	F: stumpf scharlach L: . . .	. . .
—	gelb mit rothem Rand	F: keine Wirkung L: . . .	F: terracotta L: . . .	entfärbt
—	. . .	. . .	F: dunkler L: . . .	. . .
—	gelb mit rothem Rand	. . .	F: terracotta L: . . .	. . .
—	. . .	F: etwas dunkler L: . . .	F: brauner L: . . .	entfärbt
—	orange	F: lebhafter L: hellgelb	F: röther L: lebhaft gelb	heller, langsam entfärbt
—	roth mit tief-marron Rand	F: lebhafter L: . . .	F: . . . L: . . .	entfärbt
—	. . .	F: keine Veränderg. L: . . .	F: stumpfer L: . . .	etwas lebhafter
—	wenig Veränder.	F: röther L: tiefgelb m. stark. grüner Fluorescenz	F: orangegelb L: gelb mit starker Fluorescenz	wenig Veränderung
—	wenig Veränder.	F: wenig Veränder. L: . . .	F: gelb L: . . .	beinahe entfärbt
—	orangeroth	F: gelber L: . . .	F: tiefer L: . . .	orange
—	. . .	F: heller L: . . .	F: viel heller beim Stehen farblos L: . . .	lebhafter
nverändert	rothbraun	unverändert	fast entfärbt	hellgelb
gelbbraun	dunkel rothbraun	unverändert	röther	entfärbt
keine eränderung	blau	lebhafter	lebhafter	röthlich, fast farblos
röther	roth	röther	röther	schwächer
geringe eränderung	braun	geringe Veränderung	schwach gelb	röther
roth	gelb	grünlich gelb	grünlich gelb	gelblich abfärbend

Farbstoff	konc. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konc. HCl
Benzoflavin Baumwolle	F: viel heller L: . . .	keine Wirkung	F: orange L: . . .
Auramin O Baumwolle	F: olivgelb L: beim Verdünnen gelb	heller	F: heller L: . . .
Auramin G Baumwolle	F: braun L: beim Verdünnen gelb	heller	F: entfärbt L: . . .
Thioflavin T Baumwolle	F: hellroth L: farblos	orange	F: heller L: gelb
Neuphosphin G Baumwolle	brauner	keine Veränderung	brauner
Rheonin A Baumwolle	gelblichgrün	keine Veränderung	schmutzig braunroth
Tanninorange R Baumwolle	roth	F: röther L: hell gelbroth	blaustichig roth
Tanninorange B Baumwolle	rothviolett	färbt orange ab	tiefroth
Chrysamin G Baumwolle	F: karmoisin L: rothviolett	blasser	F: stumpf karmoisin L: farblos
Chrysamin R Baumwolle	F: rothviolett L: . . .	heller	F: blauviolett L: . . .
Kresotingelb G Baumwolle	F: rothviolett L: violett	gelb	F: rothviolett L: farblos
Diamingelb N Baumwolle	F: rothviolett L: violett	heller	F: rothviolett L: . . .
Karbazolgelb Baumwolle	F: dunkel grünblau L: blau	olivgrün	F: stumpf violett L: farblos
Brillantgelb Baumwolle	F: rothviolett L: roth	brauner	F: rothviolett L: . . .
Chrysophenin Baumwolle	F: rothviolett L: violett	wenig Veränderung	F: violett L: farblos
Hessisch Gelb Baumwolle	F: karmoisin L: . . .	blasser	F: grau L: . . .
Curcumin S Baumwolle	F: rothbraun L: . . .	heller	F: stumpfer L: . . .
Thiazol- od. Clayton-Gelb Baumwolle	F: bräunlich L: farblos	orange	F: orange L: farblos
Primulin Baumwolle	F: stumpfer L: hellgelb	orange	F: orange L: gelb
Primulin m. Resorcin entw. Baumwolle	F: karmoisin L: roth	röther	F: dunkelroth L: roth
Alkaligelb R Baumwolle	roth	orange	braunroth
Oriol Baumwolle	roth	geringe Veränderung	roth
Alizaringelb A Baumwolle	schmutzig gelbgrün	keine Veränderung	schwächer
Direktgelb R Baumwolle	roth	keine Veränderung	schmutzig gelbbraun
Diamingoldgelb Baumwolle	violett	keine Veränderung	violett
Diaminechtgelb A Baumwolle	roth	keine Veränderung	braungelb
Mimosa Baumwolle	F: stumpf dunkelgelb L: . . .	orange	F: orange L: . . .

10 % HCl	HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10 % Na OH	$SnCl_2$ + HCl
—	. . .	F: heller L: . . .	F: heller L: . . .	entfärbt
—	bräunlich	F: heller L: . . .	F: heller L: . . .	entfärbt
—	strohgelb	F: röther L: hellbraun	F: beinahe entfärbt L: hellroth	entfärbt
—	braun	F: keine Wirkung L: . . .	F: keine Wirkung L: . . .	braun
röther	braunroth	geringe Veränderung	dunkler	farblos
geringe Veränderung	schmutzig gelbgrün	geringe Veränderung	heller	schwächer
F: röther L: hell gelbroth	gelblicheres orange	keine Veränderung	F: keine Veränderg. L: schwach gelbroth	entfärbt
geringe Veränderung	roth	brauner	brauner	langsam farblos
—	violettbraun	F: orange L: . . .	F: orange L: . . .	entfärbt
—	. . .	F: orange L: . . .	F: rosa L: . . .	entfärbt
—	violett	F: orange L: farblos	F: roth L: rosa	entfärbt
—	violett	F: orange L: farblos	F: rothorange L: schwach rosa	entfärbt
—	karmoisin	F: etwas röther L: farblos	F: rothorange L: rosa	entfärbt
—	dunkelpurpur	F: scharlach L: rosa	F: scharlach L: rosa	entfärbt
—	violett	F: keine Veränderg. L: . . .	F: keine Veränderg. L: . . .	entfärbt
—	stumpfkarmoisin	F: orange L: . . .	F: scharlach L: . . .	entfärbt
—	. . .	F: röther L: . . .	F: röther L: . . .	. . .
—	entfärbt	F: orange L: farblos	F: scharlach L: farblos	entfärbt
—	gelb	F: keine Wirkung L: . . .	F: orange L: . . .	gelb
—	dunkelroth	F: dunkler L: . . .	F: dunkel karmoisin L: . . .	dunkelroth
orange	gelbroth	lebhafter	roth	fast farblos
geringe Veränderung	roth	orange	roth	fast farblos
keine Veränderung	gelblich	brauner	brauner	farblos
keine Veränderung	schmutzig gelbbraun	lebhafter	röther	gelblich, fast farblos
keine Veränderung	rothviolett	geringe Veränderung	geringe Veränderung	farblos
keine Veränderung	braungelb	röther	röther	schwächer
—	. . .	F: orange L: . . .	F: orangeroth L: . . .	. . .

Farbstoff	konc. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konc. HCl
Kongoorange R Baumwolle	F: tiefblau L: blau	braun	F: violett L: . . .
Benzoorange R Baumwolle	F: blau L: blau	grünblau	F: blau L: farblos
Toluylenorange R Baumwolle	F: braun L: braun	roth	F: dunkelroth L: . . .
Mikadoorange Baumwolle	F: blau L: . . .	gelber	F: hellolive L: . . .
Dianilgelb R Baumwolle	bräunlich	orange	hellgelb
Grüne Farben.			
Alizaringrün mit Chrombeize Wolle	F: tief blau L: blau	etwas blauer	F: röther L: rosa
Diamantgrün mit Chrombeize Wolle	F: blauer L: grünblau	lebhafter	F: blauer L: schwach gelb
Azogrün mit Chrombeize Wolle	F: hellbraun L: schmutzig gelb	. . .	F: hellbraun L: schmutzig gelb
Gambin mit Eisenbeize Wolle	F: stumpf olivgrün L: braun	keine Wirkung	F: oliv L: lebhaft gelb
Dioxin mit Eisenbeize Wolle	F: sehr dunkelgrün L: grünschwarz, beim Verdünnen gelb	dunkler	F: dunkel rothbraun L: rothbraun
JanusgrünGG Baumwolle, Wolle, Seide	moosgrün	blau	grün
Janusgrün B Baumwolle, Wolle, Seide	moosgrün	keine Veränderung	grün
Wollgrün S Wolle	gelbgrün	keine Veränderung	braungelb
Walkgrün	gelb	keine Veränderung	fast farblos
Gallanilgrün	bordeauxroth	keine Veränderung	violettroth
Naphtolgrün Wolle	dunkel blaugrün, allmählich zerstört	keine Veränderung	schwach blau
Chrompatentgrün A Wolle	dunkelgrün, allmählich zerstört	keine Veränderung	F: geringe Veränderu L: schwach violett
Lichtgrün (gelblich) Wolle	F: orange L: gelb	lebhafter	F: orange L: schwach gelb
Lichtgrün (bläulich) Wolle	F: rothbraun L: schmutzig golb	. . .	F: braun L: hellbraun
Guineagrün Wolle	F: gelbbraun L: . . .	. . .	F: gelbgrün L: . . .
Echtgrün (bläulich) Wolle	F: schmutzig gelb L: . . .	. . .	F: bernsteingelb L: . . .
Malachitgrün Wolle	F: gelb, b. Verdünnen grün L: gelb	dunkler	F: lebhaft orange, bei Verdünnen grün L: gelb

10 % HCl	HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10 % Na OH	$Sn Cl_2$ + HCl
—	karmoisin	F: keine Wirkung L: . . .	F: keine Wirkung L: . . .	karmoisin
—	braun	F: scharlach L: farblos	F: karmoisin L: farblos	braun
—	. . .	F: keine Wirkung L: . . .	F: röther L: farblos	. . .
—	schmutzig olive	F: keine Wirkung L: . . .	F: wenig Wirkung L: . . .	schmutzig olive
orange	hellgelb	kirschroth	kirschroth	entfärbt
—	braun mit purpurnem Rand	F: grüner L: . . .	F: grüner L: . . .	grau
—	roth mit grünem Rand	F: keine Wirkung L: . . .	F: keine Wirkung L: . . .	wenig Veränderung
—	gelb mit orangem Rand	F: beinahe entfärbt L: . . .	F: viel gelber L: . . .	viel gelber
—	tiefroth m. gelbbraunem Rand	F: keine Wirkung L: . . .	F: keine Wirkung L: . . .	wenig Veränderung
—	. . .	F: dunkelbraun L: braun	F: sehr dunkel rothbraun L: roth	. . .
blau	Baumwolle: bläulich grün, Wolle: grün, dann hellblau, Seide: bläul. grün	keine Veränderung	etwas dunkler	Baumwolle: farblos, Wolle: blau, Seide: schwach röthlich
keine eränderung	Baumwolle: bläulich grün, Wolle: bläulich grün, Seide: gelblich grün	blaugrün	blau	Baumwolle: gelblich, Wolle: gelbl. grün, Seide: schwach rosa
keine eränderung	braungelb	blauer	blauer	geringe Veränderung
keine eränderung	gelb	geringe Veränderung	geringe Veränderung	grüner
keine eränderung	braungelb	geringe Veränderung	geringe Veränderung	lebhafter
keine eränderung	dunkel rothbraun	schwach bläulich	schwach blau, langsam zerstört	entfärbt
keine eränderung	hell rothbraun	schwach blau	blau, langsam zerstört	entfärbt
—	gelb mit lebhaft orangem Rand	F: entfärbt L: . . .	F: entfärbt L: . . .	lebhafter
—	rothgelb	F: entfärbt L: . . .	F: entfärbt L: . . .	. . .
—	rothgelb	F: entfärbt L: . . .	F: entfärbt L: . . .	. . .
—	grüngelb	. . .	F: grüner L: . . .	heller und grüner
—	roth	F: entfärbt L: . . .	F: entfärbt L: . . .	. . .

Farbstoff	konc. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konc. HCl
Brillantgrün Wolle	F: roth, b. Verdünnen grün L: roth	heller	F: lebhaft gelb, beim Verdünnen grün L: gelb
Azingrün Wolle	F: schmutzig braun L: . . .	. . .	F: violett L: . . .
Naphtalingrün Wolle	dunkelgelb langsam zerstört	allmählich gelb	röthlich gelb
Alizarin-Cyaningrün E Wolle	grünlich blaugrau	keine Veränderung	grau
Alizarindunkelgrün W mit $K_2Cr_2O_7$ und Weinstein Wolle	F: geringe Veränderung L: röthlich	keine Wirkung	F: geringe Veränderu L: schwach röthlich
Italienergrün Baumwolle	dunkler	keine Veränderung	dunkler
Benzo-Olive Baumwolle	blauschwarz	keine Veränderung	blau
Diamingrün B Baumwolle	blauschwarz	keine Veränderung	blauschwarz
Rothe Farben.			
Rothholz (Brasilienholz) mit Alaunbeize Wolle	F: röthlich braun L: braun	beim Stehen karmoisin	F: roth L: rosa
Rothholz (Brasilienholz) mit Crombeize Wolle	F: grünlich braun L: gelb	wenig Veränderung	F: dunkel karmoisin L: . . .
Sandelholz mit Crombeize Wolle	F: braun L: braun	keine Veränderung	F: brauner L: . . .
Barwood mit Crombeize Wolle	F: terrakotta L: . . .	keine Veränderung	F: röther L: . . .
Camwood m. Crombeize Wolle	F: dunkel karmoisin L: roth	keine Veränderung	F: dunkel karmoisin L: farblos
Krapp mit Alaunbeize Wolle	F: bräunlich roth L: roth	keine Veränderung	F: wenig Veränderun L: . . .
Krapp mit Crombeize Wolle	F: wenig od. keine Veränd. L: roth	orange	F: heller L: roth
Cochenille m. Alaunbeize Wolle	F: scharlach L: . . .	gelber	F: scharlach L: . . .
Cochenille mit Zinnbeize Wolle	F: dunkel purpur L: karmoisin	dunkler	F: heller L: roth
Lac-Dye mit Zinnbeize Wolle	F: dunkel purpur L: purpur	dunkler	F: wenig oder keine V änderung L: . . .
Orseille und Persico Wolle	F: purpur bis braun, beim Verdünnen fast farblos L: purpur, beim Verd. roth	lebhafter	F: heller L: roth
Alizarin mit Alaunbeize auf Baumwolle Türkischroth	F: wenig Veränderung L: gelbroth, b. Verd. gelb	keine Wirkung	F: orange bis hellgel L: hellgelb
Alizarin V mit Crombeize Wolle	F: dunkel karmoisin L: schmutzig karmoisin	gelber	F: dunkel rothbraun L: schwach gelb
Alizarin G mit Crombeize Wolle	F: dunkel karmoisin L: stumpf karmoisin	gelber	F: dunkelbraun L: schwach gelb
Alizarin S mit Crombeize Wolle	F: braun L: bräunlich roth	gelber	F: hellbraun L: . . .

10 % HCl	HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10 % Na OH	$Sn Cl_2$ + HCl
—	gelbroth	F: entfärbt L: . . .	F: entfärbt L: . . .	gelber
—	braun	. . .	F: dunkler L: . . .	lebhafter
allmählich gelb	hellgelb	allmählich entfärbt	entfärbt	orange
keine Veränderung	bräunlich gelb	keine Veränderung	geringe Veränderung	F: langsam heller L: schwach gelb
keine Wirkung	braun	schwach blau	blau	gelbbraun
keine Veränderung	färbt braunroth ab, Faser fast schwarz	. . .	gelblich grün	braungelb
keine Veränderung	rothviolett	dunkler	braunschwarz	farblos
keine Veränderung	rothviolett	dunkler	grünschwarz	farblos
—	gelb mit rothem Rand	F: marron L: violett	F: dunkel karmoisin L: karmoisin	F: beim Kochen scharlach L: roth
—	gelb mit rothem Rand	F: violett L: violett	F: marron L: violett	F: beim Kochen lebhaft karmoisin L: karmoisin
—	grünlich braun	F: dunkelbraun L: farblos	F: dunkelbraun L: braun	F: lebhafter L: rosa
—	grünlich gelb	F: braun L: farblos	F: braun L: braun	lebhafter
—	braun	F: dunkel purpur L: farblos	F: dunkel purpur L: roth	F: lebhafter L: rosa
—	langsam orange	F: etwas blauer L: . . .	F: blauer L: . . .	lebhafter
—	gelb mit rothem Rand	F: karmoisin L: . . .	F: purpur L: . . .	terrakotta
—	gelb	F: rothviolett L: . . .	F: rothviolett L: . . .	orangeroth
—	gelb	F: karmoisin L: rosa	F: karmoisin L: tief karmoisin	F: dunkler L: orangeroth
—	braun	F: dunkel violett L: farblos	F: dunkel violett L: purpur	keine Veränderung
—	gelb mit rothem Rand	F: violett L: violett	F: violett L: violett	entfärbt
—	orange	F: keine Wirkung L: . . .	F: violett L: violett	wenig Veränderung, b. Erhitzen entfärbt
—	stumpf roth	F: blauviolett L: . . .	F: blauviolett L: blau	F: beim Erhitzen hellbraun L: gelb
—	orangegelb	F: dunkler L: farblos	F: dunkler L: . . .	braun
—	lebhaft gelb	F: purpur L: farblos	F: purpur L: violett	terrakotta

Farbstoff	konc. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konc. HCl
Purpurin mit Chrombeize Wolle	F: lebhaft karmoisin L: karmoisin	etwas blauer	F: marron L: roth
Alizarinbordeaux B m. Chromb. Wolle	F: tief rothviolett L: tief violett	. . .	F: marron L: schmutzig braun
Alizarinmarron mit Chrombeize Wolle	F: dunkel kirschroth L: tief roth	dunkler	F: dunkler L: schmutzig braun
Azarin S m. Alaunbeize Baumwolle	F: fuchsinroth, beim Verdünnen rothgelb L: fuchsinroth, beim Verdünnen rothgelb	. . .	F: dunkel braunroth L: . . .
Janusroth B Baumwolle, Wolle, Seide	blaugrün	keine Veränderung	blau
Janusbordeaux B Baumwolle, Wolle, Seide	blaugrün	keine Veränderung	blau
Tuchroth G (Oehler) Wolle	F: violett L: tief blau	keine Veränderung	F: dunkel rothviolett L: hellblau
Tuchroth B (Bayer) Wolle	F: dunkel marineblau L: blauschwarz	keine Veränderung	F: dunkel violett L: . . .
Tuchroth 3 G (Bayer) Wolle	F: dunkel marineblau L: blauschwarz	keine Veränderung	F: dunkel violett L: . . .
Clayton Tuchroth Wolle	F: purpur b. Verdünn. roth L: violett b. Verdünnen roth	lebhafter	F: stumpf karmoisin L: . . .
Ponceau 2 G Wolle	F: viel dunkler L: scharlach	keine Veränderung	F: . . . L: rosa
Ponceau R (Xylidinscharlach) Wolle	F: dunkler L: rosa	lebhafter	F: stumpfer L: rosa
Ponceau 2 R (Xylidinscharlach) Wolle	F: karmoisin L: karmoisin	wenig Veränderung	F: etwas dunkler L: rosa
Ponceau 3 R (Xylidinscharlach) Wolle	F: blauer L: bläulich-scharlach	keine Veränderung	F: wenig Veränderun L: rosa
Palatinscharlach A Wolle	F: karmoisin L: fuchsinroth	. . .	F: dunkler L: rosa
Biebricher Scharlach Wolle	F: dunkelgrün L: blaugrün	keine Veränderung	F: rothbraun L: . . .
Kroceïnscharlach 3 B Wolle u. Baumw.	F: dunkelblau L: tief blau	. . .	F: dunkelblau L: hellblau
Kroceïnscharlach 7 B Wollle	F: dunkelblau L: blau	etwas dunkler	F: dunkelblau L: hellblau
Kroceïnscharlach 3 B X Wolle	F: purpur L: purpur	. . .	F: karmoisin L: rosa
Brillantkroceïn M Wolle	F: violett L: violett	. . .	F: dunkel roth-blau L: hellblau
Brillantponceau 4 R Wolle	F: purpur L: purpur	. . .	F: wenig Veränderun L: . . .

10 % HCl	HNO_2 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10 % Na OH	$Sn Cl_2$ + HCl
—	gelb mit orangem Rand	F: dunkler L: . . .	F: dunkel purpur L: rosa	lebhafter
—	stumpf roth	F: blauviolett L: . . .	F: blauviolett L: blau	. . .
—	bräunlich gelb m. braunem Rand	F: dunkler L: . . .	F: dunkler L: . . .	. . .
—	orangeroth	F: purpur L: . . .	F: purpur L: blass roth	b. Erhitzen entfärbt
keine Veränderung	Baumwolle: schmutzig braunroth, Wolle/Seide: blaugrün, dann braungelb	keine Veränderung	bläulich violett	Baumwolle: röthlich, Wolle: rothviolett Seide: rothviolett
keine Veränderung	Baumwolle: schmutzig blau, dann rothbraun, Wolle/Seide: schmutzig blau, dann braungelb	rothviolett	röthlich violett	rothviolett
—	schmutzig roth mit dunkel violettem Rand	F: etwas dunkler L: . . .	F: viel dunkler L: . . .	. . .
—	gelb mit dunkel purpur Rand	F: karmoisin L: rosa	F: karmoisin L: . . .	etwas blauer
—	gelb mit dunkel purpur Rand	F: lebhafter L: . . .	F: dunkler L: . . .	. . .
—	. . .	F: lebhafter und etwas dunkler L: rosa	F: karmoisin L: . . .	etwas dunkler
—	. . .	F: . . . L: rosa	F: orangeroth L: . . .	. . .
—	gelb mit orange Rand	F: lebhafter L: . . .	F: gelber L: . . .	sehr langsam entfärbt
—	schmutzig gelb mit hell karmoisin Rand	F: lebhafter L: rosa	F: orangeroth L: . . .	sehr langsam entfärbt
—	gelb	F: wenig Veränderg. L: farblos	F: rothorange L: hellroth	sehr langsam entfärbt
—	gelb mit orange Rand	F: heller L: . . .	F: rothbraun L: . . .	. . .
—	graublau	F: keine Veränderg. L: . . .	F: blauer L: violett	beim Erwärmen entfärbt
—	gelb mit blauem Rand	F: . . . L: rosa	F: purpur L: . . .	entfärbt
—	dunkelblau	F: lebhafter L: rosa	F: bräunlich purpur L: . . .	braun
—	gelb	F: brauner L: . . .	F: rothbraun L: . . .	b. Kochen entfärbt
—	grünblau mit dunkelblauem Rand	F: blauer L: . . .	F: purpur L: . . .	entfärbt
—	gelb mit braunem Rand	F: etwas dunkler L: rosa	F: braun L: hellbraun	. . .

Farbstoff	konc. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konc. HCl
Krystallponceau 6 R Wolle	F: tief violett L: tief violett	keine Veränderung	F: karmoisin L: . . .
Azoeosin Wolle	F: purpur L: purpur	. . .	F: karmoisin L: rosa
Doppelbrillantscharlach 3 R Wolle	F: dunkel violett L: rothviolett	lebhafter	F: rothviolett L: . . .
Ponceau S extra Wolle	F: blauer L: blau	keine Veränderung	F: braun L: schwach blau
Ponceau SS extra Wolle	F: rothorange L: rosa	. . .	F: gelber L: rosa
Ponceau 6 R Wolle	F: violett L: blauviolett	keine Veränderung	F: karmoisin L: rosa
Azokardinal G Wolle	F: orangegelb L: b. Verdünnen blaurosa	. . .	F: blaurosa L: . . .
Echtroth A Wolle	F: tief blauviolett L: violett	keine Veränderung	F: stumpf purpur L: . . .
Echtroth B Wolle	F: violett L: blauroth	keine Veränderung	F: stumpf karmoisin L: rosa
Echtroth C Wolle	F: röthlich violett L: violett	keine Veränderung	F: dunkler L: rosa
Echtroth D Wolle	F: violett L: violett	keine Veränderung	F: dunkler L: rosa
Echtroth E Wolle	F: dunkel purpur L: purpur	lebhafter	F: rothmarron L: rosa
Echtroth BT Wolle	F: violett L: violett	. . .	F: dunkler L: . . .
Palatinroth Wolle	F: tief blau L: blau	wenig Veränderung	F: blauer L: . . .
Roxamin Wolle	F: blauviolett L: violett	wenig Veränderung	F: blauer L: . . .
Ponceau 10 RB Wolle	F: blau L: tief grünblau beim Verdünnen karmoisin	wenig Veränderung	F: dunkel blauviolett L: . . .
Bordeaux G Wolle	F: lebhaft tiefblau, beim Verdünnen roth L: dunkelblau b. Verd. roth	keine Veränderung	F: blauviolett L: hellblau
Bordeaux extra oder Kongo-Violett Wolle	F: violett L: violett	. . .	F: dunkel violett L: . . .
Brillantbordeaux S Wolle	blau	keine Veränderung	violettroth
Orseilleersatz G Wolle	F: dunkel purpur L: hell purpur	keine Veränderung	F: karmoisin L: hell rosa
Orseilleersatz V Wolle	F: karmoisin L: karmoisin	dunkler	F: karmoisin L: hell karmoisin
Orseilleersatz 3 V N Wolle	F: karmoisin L: karmoisin	dunkler	F: karmoisin L: hell karmoisin
Orseillin 2 B Wolle	F: dunkelblau L: blau	keine Veränderung	F: violett L: . . .
Orseilleroth A Wolle	F: dunkelblau L: blau	. . .	F: violett L: . . .
Azofuchsin G Wolle	F: bläulich violett L: violettschwarz	keine Veränderung	F: lebhafter L: rosa
Azofuchsin B Wolle	F: stumpf karmoisin L: schmutzig roth	keine Veränderung	F: wenig Veränderun L: rosa

10 % HCl	HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10 % Na OH	$SnCl_2$ + HCl
—	gelb mit karmoisin Rand	F: . . . L: rosa	F: braun L: . . .	. . .
—	gelb	F: orange L: orange	F: orange L: . . .	entfärbt
—	gelb mit roth-violettem Rand	F: rosa L: . . .	F: etwas dunkler L: . . .	entfärbt
—	gelb mit braunem Rand	F: blauer L: bläulich rosa	F: violett L: . . .	karmoisin
—	gelb mit orange Rand	F: viel gelber L: . . .	F: orange L: . . .	. . .
—	gelb	F: . . . L: rosa	F: braun L: . . .	. . .
—	gelb	F: . . . L: blassroth	F: tief rothbraun L: . . .	entfärbt
—	gelb m. dunkel-rothem Rand	F: dunkler L: . . .	F: marron L: . . .	heller
—	. . .	. . .	F: bräunlich roth L: . . .	heller
—	gelb	F: lebhafter L: rosa	. . .	heller
—	. . .	F: dunkler L: bräunlich	F: schmutzig braun L: . . .	heller
—	gelb mit stumpf scharlach Rand	F: dunkler L: roth	F: dunkel rothbraun L: . . .	lebhafter
—	gelb mit purpur Rand	F: dunkler L: . . .	F: ziegelroth L: . . .	heller
—	. . .	F: röther L: . . .	F: braun L: hellbraun	beinahe entfärbt
—	gelb mit blauem Rand	F: purpur L: . . .	F: bräunlich purpur L: . . .	. . .
—	orange	F: . . . L: rosa	F: violettbraun L: . . .	entfärbt
—	. . .	F: etwas dunkler L: . . .	F: dunkel purpur L: . . .	. . .
—	gelb mit blauem Rand	F: karmoisin L: rosa	F: dunkel marron L: röthlich braun	blauer
hwach rosa abfärbend	orangegelb	abfärbend	rothbraun abfärbend	langsam entfärbend
—	gelb mit hell karmoisin Rand	F: lebhafter L: hellrot	F: etwas dunkler L: . . .	. . .
—	gelb	F: hellmarron L: . . .	F: marron L: . . .	heller
—	gelb	F: marron L: . . .	F: dunkel marron L: . . .	heller
—	schmutzig gelb m. blauem Rand	F: rothviolett L: schwach violett	F: röthlich violett L: schwach violett	langsam entfärbt
—	gelb mit blauem Rand	F: stumpf karmoisin L: . . .	F: bräunlich marron L: . . .	. . .
—	gelblich orange	F: lebhaft scharlach L: roth	F: röthlich violett L: schmutzig violett	schnell entfärbt
—	stumpf roth	F: orangeroth L: orange	F: kirschroth L: . . .	langsam entfärbt

Farbstoff	konc. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konc. HCl
Azofuchsin GN extra Baumwolle	violettroth	färbt schwach ab	etwas violetter
Walkroth R Wolle	F: tief rothblau L: rothblau	etwas dunkler	F: bräunlich marron L: . . .
Benzoechtroth Wolle	F: karmoisin, beim Verdünnen rothorange L: karmoisin, beim Verdünnen rothorange	. . .	F: karmoisin L: karmoisin
Anthracenroth Wolle	F: bläulich karmoisin, beim Verdünnen hellroth L: bläulich karmoisin, beim Verdünnen hellroth	. . .	F: viel dunkler L: . . .
Unionechtbordeaux Wolle	F: tiefblau L: beim Verdünnen rosa	. . .	F: viel dunkler L: . . .
Säurefuchsin Wolle	F: braungelb L: farblos, b. Verdün. rosa	wenig Veränderung	F: viel heller L: rosa
Azokarmin und Rosindulin Wolle	F: dunkelgrün L: hellgrün	keine Veränderung	F: dunkler L: roth
Eosin (gelblich) Wolle	F: lebhaft orange, braungelb werdend L: kanariengelb	lebhaft röthlichgelb	F: lebhaft röthlichgel L: . . .
Erythrin (Methyleosin) Wolle	F: orangegelb L: lebhaft gelb	langsam entfärbt	F: hellgelb L: . . .
Erythrosin Wolle	F: orangeroth, gelbbraun werdend L: . . .	orangegelb	F: orangegelb L: . . .
Safrosin Wolle	F: schmutzig grüngelb L: gelb	langsam entfärbt	F: beinahe entfärbt L: . . .
Phloxin Wolle	F: lebhaft orange, braungelb werdend L: . . .	langsam entfärbt	F: stumpf gelb L: . . .
Cyanosin Wolle	F: lebhaft orange, braungelb werdend L: . . .	röther	F: orangeroth L: . . .
Rose bengale Wolle	F: röthlichbraun L: . . .	langsam entfärbt	F: entfärbt L: . . .
Rose bengale B Wolle	F: lebh. orange, orange u. zuletzt schmutz. gelb werd. L: röthlich gelb	langsam entfärbt	F: entfärbt L: . . .
Cyklamin Wolle	F: röthlich braun L: braun	entfärbt	F: fleischfarben L: . . .
Rhodamin B Wolle	F: gelb, Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: gelb, b. Verdünnen rosa	lebhafter	F: orange, Farbe keh b. Verdünnen wiede L: . . .
Rhodamin 3 B Wolle	F: gelb, beim Verdünnen lebhaft rosa L: gelb, beim Verdünnen lebhaft rosa	lebhafter	F: orange, Farbe keh b. Verdünnen wiede L: . . .
Rosindulin 2 G Wolle	dunkelgrün	geringe Veränderung	braungelb
Eosamin B Wolle	blauschwarz	geringe Veränderung	violett
Apolloroth Wolle	rothviolett	geringe Veränderung	violett
Chromotrop 2 R Wolle	dunkler	keine Veränderung	schwächer

10 % HCl	HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10 % Na OH	$Sn Cl_2$ + HCl
färbt schwach ab	gelbroth	färbt roth ab	färbt roth ab	farblos
—	orangeroth	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: röther L: . . .	. . .
—	rothorange	F: karmoisin L: hellrosa	F: karmoisin L: hellroth	gelb
—	orange	F: . . . L: hellrosa	F: . . . L: orangeroth	entfärbt
—	orangegelb	F: wenig dunkel L: . . .	F: brauner L: . . .	. . .
—	gelb	F: entfärbt L: . . .	F: entfärbt L: . . .	wenig Veränderung
—	. . .	F: blauer L: rosa	F: marron L: . . .	. . .
—	gelb	F: lebhafter L: rosa	F: lebhafter L: rosa	orangegelb
—	lebhaft gelb	F: lebhafter L: rosa	F: dunkler L: rosa	entfärbt
—	gelb	F: wenig Veränderg. L: rosa	F: wenig Veränder. L: rosa	orangegelb
—	gelb	F: dunkler L: rosa	F: dunkler, orange-roth werdend L: . . .	entfärbt
—	gelb	F: wenig Veränderg. L: rosa	F: wenig Veränder. L: rosa	entfärbt
—	gelb mit orange Rand	F: wenig Veränderg. L: rosa	F: wenig Veränder. L: rosa	lebhaft orangeroth
—	gelb	F: keine Veränderg. L: rosa	F: etwas dunkler L: . . .	entfärbt
—	gelb	F: dunkler L: rosa	F: dunkler L: . . .	entfärbt
—	gelb	F: . . . L: rosa	. . .	entfärbt
—	gelb	F: etwas blauer L: farblos	F: blauer L: farblos	lebhafter
—	roth	F: etwas blauer L: . . .	F: etwas blauer L: . . .	scharlach
geringe Veränderung	gelb	geringe Veränderung	geringe Veränderung	braun
geringe Veränderung	braunroth	geringe Veränderung	brauner	lebhafter
geringe Veränderung	roth	lebhafter	brauner	dunkler
keine Veränderung	gelb	violetter	gelblich	langsam heller

Farbstoff	konc. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konc. HCl
Chromazonroth Wolle	blauschwarz	keine Veränderung	violetter
Lanafuchsin Wolle	F: keine Veränderung L: fuchsinroth	keine Veränderung	F: keine Veränderung L: röthlich
Echtsäureeosin Wolle	hellgelb	keine Veränderung	gelb
Azokarmin G Wolle	dunkelgrün	brauner, färbt gelb ab	schmutzig grün
Azosäurekarmin B Wolle	F: dunkelblau L: braun	schwach violett	F: roth L: roth
Guineakarmin B Wolle	F: violett L: blau	keine Veränderung	F: ganz schwach violet L: violettroth
Salicinroth B mit Fluorchrombeize Wolle	F: wird blaustichig L: violettroth	keine Veränderung	F: geringe Veränderu L: schwach roth
Salicinroth B Wolle	F: . . . L: violettroth	keine Veränderung	rothbraun
Salicinroth 2 G mit Fluorchrombeize Wolle	F: karminroth L: karminroth	keine Veränderung	F: karminroth L: karminroth
Salicinroth 2 G Wolle	F: karminroth L: karminroth	keine Veränderung	F: rothbraun L: schwach roth
Rhodamin 6 G Baumwolle	F: gelb, b. Verdünnen rosa L: gelb, b. Verdünnen rosa	heller	F: orangegelb, beim Ver dünnen rosa L: . . .
Rhodamin S Baumwolle	F: gelb, b. Verdünnen rosa L: gelb, b. Verdünnen rosa	heller	F: orangegelb, beim Ver dünnen rosa L: . . .
Fuchsin Wolle und Baumwolle	F: bräunlich gelb L: gelb	F: dunkl. u. blauer L: farblos	F: gelb L: schwach gelb
Neufuchsin Wolle und Baumwolle	F: gelb L: gelb	F: dunkel marron, braun werdend L: farblos	F: gelb L: schwach gelb
Safranin Wolle und Baumwolle	F: dunkelgrün L: hellgrün	F: blauer L: farblos	F: dunkelblau L: blau
Pyronin G Baumwolle	gelb	geringe Veränderung	orange
Indulinscharlach Baumwolle	braunroth	keine Veränderung	grün
Kongoroth Baumwolle	F: tiefblau L: blau	blau	F: blau L: farblos
Kongoroth 4 R Baumwolle	F: tiefblau L: blau	stumpf purpur	F: tiefblau L: farblos
Brillantkongo R Baumwolle	F: tiefblau L: blau	stumpfer	F: olivbraun L: farblos
Benzopurpurin B Baumwolle	F: tief grünblau L: blau	stumpf roth	F: olive L: farblos
Benzopurpurin 4 B Baumwolle	F: tiefblau L: blau	dunkel schiefer	F: lebhaft blau L: farblos
Benzopurpurin 10 B Baumwolle	F: indigoblau L: blau	blau	F: blau L: farblos
Brillantpurpurin R Baumwolle	F: tiefblau L: blau	stumpf violett	F: stumpf blau L: farblos
Deltapurpurin 5 B Baumwolle	F: tief lebhaft blau L: blau	röthlichbraun	F: braunoliv L: farblos

10 % HCl	HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10 % Na OH	$Sn Cl_2$ + HCl
keine Veränderung	braungelb	violetter	braunroth	schwächer
keine Veränderung	gelb	bräunlich	rothbraun	entfärbt
keine Veränderung	hellgelb	gelblich	schmutzig rosa	orange
brauner, färbt gelb ab	roth	färbt roth ab	färbt roth ab	dunkler, färbt violett ab
keine Veränderung	dunkelgelb	F: geringe Veränder. L: schwach roth	dunkelroth	entfärbt
keine Veränderung	gelb	F: geringe Veränder. L: schwach roth	braunroth	allmählich entfärbt
keine Veränderung	orange	keine Veränderung	rothbraun	beinahe entfärbt
schwach röthlich	orange	keine Veränderung	rothbraun	beinahe entfärbt
keine Veränderung	gelb	keine Veränderung	braun	entfärbt
keine Veränderung	gelb	F: keine Veränderg. L: schwach röthlich	rothbraun	entfärbt
—	F: orange L: rosa	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: gelber L: hellroth	heller
—	orangeroth	F: wenig Veränderg. L: rosa	F: heller L: . . .	heller
—	gelb	F: langsam entfärbt L: . . .	F: beinahe entfärbt L: . . .	langsam entfärbt
—	lebhaft gelb	F: langsam entfärbt L: . . .	F: beinahe entfärbt L: . . .	langsam entfärbt
—	erst rothblau, dann grün, zuletzt gelb	F: keine Veränderg. L: . . .	F: keine Veränder. L: . . .	beim Erwärmen entfärbt
geringe Veränderung	roth	schwächer	fast farblos	orange
keine Veränderung	braungelb	dunkler	dunkler	schwach violett
—	blau	F: keine Veränderg. L: . . .	F: keine Veränder. L: . . .	entfärbt
—	orange	F: wenig Veränderg. L: rosa	F: wenig Veränder. L: . . .	entfärbt
—	hellroth	F: keine Veränderg. L: . . .	F: etwas gelber L: . . .	entfärbt
—	hellbraun	F: wenig Veränderg. L: rosa	F: gelber L: . . .	entfärbt
—	gelb	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: wenig Veränder. L: . . .	entfärbt
—	gelb	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: wenig Veränder. L: . . .	entfärbt
—	gelb	F: keine Veränderg. L: schwach rosa	F: keine Veränder. L: . . .	entfärbt
—	gelb	F: keine Veränderg. L: . . .	F: keine Veränder. L: . . .	entfärbt

Farbstoff	konc. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konc. HCl
Deltapurpurin 7 B Baumwolle	F: tief grünblau L: blau	brauner	F: braun L: farblos
Rosazurin Baumwolle	F: tief grünblau L: grünblau	brauner	F: braunoliv L: farblos
Diaminroth NO Baumwolle	F: tiefblau L: blau	stumpf violett	F: olive L: farblos
Diaminscharlach B Baumwolle	F: blauviolett L: violett	wenig Veränderung	F: violett L: violett
Diaminechtroth F Baumwolle	F: tief rothblau L: blau	stumpfer	F: rothviolett L: farblos
Thiazinroth R Baumwolle	braunroth	geringe Veränderung	violettroth
Thiazinroth G Baumwolle	fuchsinroth	geringe Veränderung	fuchsinroth
Sorbinroth Baumwolle	lebhafter	geringe Veränderung	färbt roth ab und wi etwas brauner
Glycinroth Baumwolle	blauschwarz	blau	blau
Brillantgeranine B Baumwolle	blaugrün	dunkler	violett
Diaminrosa GD Baumwolle	F: violettroth L: violettroth	keine Veränderung	F: keine Veränderung L: schwach violettrotl
Hessisch Purpur N Baumwolle	F: grünblau L: grünblau	stumpf violett	F: blauviolett L: farblos
Hessisch Brillant-Purpur Baumwolle	F: blau L: blau	wenig Veränderung	F: grau L: farblos
Naphtylenroth Baumwolle	F: stumpf blau L: blau	stumpf violett	F: dunkel blaugrün L: farblos
St. Denis Roth Baumwolle	F: dunkel karmoisin L: karmoisin	wenig Veränderung	F: blauer L: farblos
Erika B Baumwolle	F: purpur L: violett	röther	F: röther L: farblos
Geranin 2 B Baumwolle	F: karmoisin L: rosa	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Paranitranilinroth Baumwolle	F: tief fuchsinroth, beim Verdünnen orangeroth L: fuchsinroth, beim Verdünnen orangeroth	keine Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Braune Farben.			
Anthracenbraun mit Chrombeize Wolle	F: röther L: braun	keine Veränderung	F: gelber L: hellbraun
Tuchbraun, (röthlich) mit Chrombeize Wolle	F: sehr dunkel violett L: violett	viel dunkler	F: dunkelviolett L: . . .
Gambin mit Chrombeize Wolle	F: dunkelbraun L: hellbraun	röther	F: wenig Veränderung L: . . .
Dioxin mit Chrombeize Wolle	F: dunkelgrün L: grün	wenig Veränderung	F: dunkler L: hellbraun
Anthracensäurebraun B mit Chrombeize Wolle	F: violettroth L: violettroth	keine Veränderung	F: dunkler L: schwach violettroth
Anthracensäurebraun B Wolle	F: violettroth L: violettroth	keine Veränderung	F: röthlich L: violettroth
Janusbraun B Baumwolle, Wolle, Seide	grauschwarz	keine Veränderung	braunschwarz

10 % HCl	HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10 % Na OH	$Sn Cl_2$ + HCl
—	hellbraun	F: wenig Veränderg. L: rosa	F: wenig Veränder. L: . . .	entfärbt
—	hellbraun	F: keine Veränderg. L: . . .	F: wenig Veränder. L: . . .	entfärbt
—	hellbraun	F: wenig Veränderg. L: rosa	F: wenig Veränder. L: . . .	entfärbt
—	karmoisin	F: orange L: . . .	F: orange L: . . .	entfärbt
—	braun	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: braun L: . . .	zuerst stumpf purpur, dann langs. entfärbt
geringe Veränderung	roth	violett	violett	farblos
geringe Veränderung	fuchsinroth	dunkler	dunkler	farblos
geringe Veränderung	gelbbraun	geringe Veränderung	braun	geringe Veränderung
blau	färbt schmutzig gelbgrün ab, Faser grüngrau	lebhaft roth	lebhaft roth	farblos
dunkler	violett	violetter	violetter	farblos
keine Veränderung	orange	schwach violett	schwach violett	entfärbt
—	braun	F: etwas röther L: rosa	F: wenig Veränder. L: . . .	entfärbt
—	braun	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: wenig Veränder. L: . . .	entfärbt
—	olivgrün	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: wenig Veränder. L: . . .	entfärbt
—	wenig Veränderung	F: orangeroth L: orangeroth	F: orangeroth L: hellorange	entfärbt
—	hellroth	F: wenig Veränderg. L: rosa	F: etwas blauer L: farblos	langsam entfärbt
—	wenig Veränderung	F: violett L: violett	F: violett L: . . .	entfärbt
—	F: karmoisin L: scharlach	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: dunkel ziegelroth L: . . .	entfärbt
—	dunkelorange	F: oliv bis schwarz L: farblos	F: oliv bis schwarz L: farblos	wenig Veränderung
—	dunkelroth mit dunkel violettem Rand	F: dunkler L: . . .	F: dunkler L: . . .	wenig Veränderung
—	bräunlich gelb	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: gelber L: hellgelb	röther
—	. . .	F: dunkelgrün L: schwach roth	F: sehr dunkelgrün L: . . .	. . .
keine Veränderung	dunkel gelbbraun	keine Veränderung	F: schwach röthlich L: schwach röthlich-braun	gelbgrün
keine Veränderung	gelbbraun	F: geringe Veränder. L: bräunlich	F: rothbraun L: rothbraun	grau
keine Veränderung	schmutzig braun	färbt schwach röthlich ab	keine Veränderung	braungelb, fast farblos

Farbstoff	konc. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konc. HCl
Janusbraun R Baumwolle, Wolle, Seide	blauschwarz	keine Veränderung	blauschwarz
Pegubraun Seide	kirschroth	keine Veränderung	braunroth
Alizarinbraun G Wolle	blau	geringe Veränderung, brauner	F: schwarz L: röthlich
Alizarinrothbraun R Wolle	schwarz, Lösung braunroth	keine Veränderung	F: schwarz L: schwach bräunl. rot
Echtbraun (M. L. B.) Wolle	F: blauer L: blau	keine Veränderung	F: dunkel karmoisin L: rosa
Naphtylaminbraun Wolle	F: lebhaft blau L: blau	keine Veränderung	F: dunkler L: blau
Echtbraun (Bayer) Wolle	F: rothviolett L: rothviolett	keine Veränderung	F: dunkel marron L: rosa
Echtbraun G Wolle	F: schmutzig braun L: roth	F: dunkler L: braun	F: chokoladebraun L: . . .
Echtbraun 3 B Wolle	F: dunkelblau L: rothblau	. . .	F: violett L: schwach violett
Säurebraun G Wolle	F: schmutzig purpur L: purpur	lebhafter	F: dunkler L: schwach gelb
Säurebraun R Wolle	F: dunkel violett L: violett	keine Veränderung	F: dunkel violett L: violett
Bismarckbraun GG Wolle	F: purpur, Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: rothbraun	F: dunkler L: farblos	F: marron L: roth
Benzobraun G Baumwolle	F: dunkler L: grau	keine Veränderung	F: dunkelbraun L: hellbraun
Benzobraun B Baumwolle	F: dunkel purpur L: . . .	dunkler	F: dunkler L: hellbraun
Benzobraun NBR Baumwolle	F: dunkelblau L: stumpf blau	blauer	F: rothviolett L: farblos
Benzobraun 5 R, Terrakotta F, Alkalibraun(Dahl), Baumwollbraun R Baumwolle	F: karmoisin L: karmoisin	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: rosa
Terrakotta F	dunkelroth	geringe Veränderung	roth
Benzoschwarzbraun Baumwolle	F: grauschwarz L: beim Verdünnen braun	wenig Veränderung	F: dunkel violett, Farbe kehrt b. Verdünn. wie L: . . .
Kongobraun G Baumwolle	F: dunkel violett L: violett	wenig Veränderung	F: violett L: farblos
Kongobraun R Baumwolle	F: violett L: . . .	gelber	F: blauviolett L: . . .
Hessisch Braun 2 B Baumwolle	F: schmutzig blauviolett L: . . .	stumpfer	F: missfarbig L: . . .
Mikadobraun Baumwolle	F: violett L: violett	gelb	F: braun L: farblos

10 % HCl	HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10 % Na OH	$SnCl_2$ + HCl
keine Veränderung	Baumw.: blauschwarz, dann rothbraun, Wolle: blauschwarz, dann braungelb, Seide: blauschwarz, dann grauschwarz	färbt ganz schwach ab	färbt schwach bräunlich roth ab	Baumwolle: gelblich, fast farblos, Wolle: braunroth, Seide: braunroth
keine Veränderung	bräunlich roth	keine Veränderung	keine Veränderung	gelblich
geringe Veränderung, brauner	F: schwarz L: rothbraun	braunroth	braunroth	braun, langsam entfärbt
keine Veränderung	gelb	etwas röther	F: dunkler L: roth	langsam heller werdend
—	gelb mit scharlach Rand	F: dunkler L: . . .	F: dunkler L: . . .	. . .
—	schmutig gelb m. marron Rand	F: karmoisin L: karmoisin	F: bläul. karmoisin L: farblos	wenig Veränderung
—	gelb mit marron Rand	F: gelber L: gelbbraun	F: stumpf scharlach L: . . .	heller
—	gelb mit marron Rand	. . .	. . .	heller
—	gelb mit orange Rand	F: karmoisin L: rosa	F: karmoisin L: . . .	blauer
—	schmutzig gelb m. hellmarron Rand	F: lebhafter L: schwach braun	F: etwas dunkler L: . . .	wenig Veränderung
—	grünlich gelb m. purpur Rand	F: scharlach L: rosa	F: lebhaft scharlach L: . . .	beinahe entfärbt
—	. . .	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: brauner L: . . .	heller
—	dunkler	F: wenig Veränderg. L: schwach orange	F: wenig Veränderg. L: . . .	heller
—	dunkler	F: wenig Veränderg. L: schwach braun	F: wenig Veränderg. L: . . .	heller
—	wenig Veränderung	F: röther L: rosa	F: röther L: . . .	heller
—	gelbbraun	F: keine Veränderg. L: . . .	F: wenig Veränderg. L: . . .	langsam entfärbt
keine Veränderung	braunroth	geringe Veränderung	geringe Veränderung	langsam entfärbend
—	rothorange	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: dunkler u. röther L: . . .	beinahe entfärbt
—	dunkelviolett	F: röther L: . . .	F: karmoisin L: karmoisin	entfärbt
—	rothviolett	F: heller L: . . .	F: karmoisin L: . . .	entfärbt
—	. . .	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: wenig Veränderg. L: . . .	entfärbt
—	olive	F: keine Veränderg. L: . . .	F: wenig Veränderg. L: . . .	entfärbt

Farbstoff	konc. H_2SO_4	10% H_2SO_4	konc. HCl
Toluylenbraun Baumwolle	F: dunkelviolett L: violett	grüner	F: dunkler L: rosa
Baumwollbraun A Baumwolle	F: dunkelgrün L: . . .	wenig Veränderung	F: dunkler L: farblos
Baumwollbraun N Baumwolle	F: blauschwarz L: grau	dunkler	F: dunkler L: hellbraun
Diaminbraun V Baumwolle	F: dunkel rothblau L: rothblau	keine Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Diaminbronze Baumwolle	blau	keine Veränderung	violettroth
Diazobraun R extra Baumwolle	violettschwarz	keine Veränderung	färbt röthlich ab
Benzonitrolbraun 2R Baumwolle	violett	geringe Veränderung	geringe Veränderung
Benzonitroldunkelbraun N Baumw.	violett	geringe Veränderung	geringe Veränderung
Oxaminmarron Baumwolle	blau	geringe Veränderung	blau
Thiokatechin I Baumwolle	brauner	keine Veränderung	dunkler
Thiocatechin S Baumwolle	lebhafter	keine Veränderung	geringe Veränderung
Plutobraun R Baumwolle	violett	keine Veränderung	dunkler
Thiazinbraun G Baumwolle	braunroth	keine Veränderung	braun
Thiazinbraun R Baumwolle	roth	keine Veränderung	braun
Diphenylbraun Baumwolle	blau	röther	violett
Diaminnitrazolbraun Baumwolle	F: dunkelroth L: dunkel karminroth	keine Veränderung	röthlich

Spektroskopische Untersuchung der Farbstoffe.

Lässt man weisses Licht auf die Lösung eines Farbstoffes fallen, so wird bekanntlich ein Theil der farbigen Strahlen, aus denen jenes zusammengesetzt war, absorbirt, ein anderer Theil hindurchgelassen. Zerlegt man das weisse Licht vorher durch ein Prisma in seine Komponenten, so findet ebenfalls die Absorption derselben Strahlen statt, diese werden im Spektrum ausgelöscht und an ihrer Stelle erscheinen nun mehr oder weniger scharf abgegrenzte dunkle Streifen. Die Intensität und Breite der letzteren wird wesentlich durch die Koncentration der Farbstofflösungen, sowie durch die Dicke der Schicht beeinflusst.

10 % HCl	HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10 % Na OH	$Sn Cl_2$ + HCl
—	braun	F: keine Veränderg. L: . . .	F: wenig Veränderg. L: . . .	entfärbt
—	wenig Veränderung	F: keine Veränderg. L: . . .	F: keine Veränderg. L: . . .	entfärbt
—	dunkler	F: wenig Veränderg. L: hellorange	F: wenig Veränderg. L: . . .	heller
—	stumpf violett	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: wenig Veränderg. L: rosa	beinahe entfärbt
keine Veränderung	braunroth	dunkler	brauner	farblos
keine Veränderung	schmutzig braunroth	geringe Veränderung	geringe Veränderung	rasch schwach gelb werdend
keine Veränderung	braunroth	geringe Veränderung	geringe Veränderung	langsam gelb werdend
keine Veränderung	braunroth, Faser etwas heller	keine Veränderung	geringe Veränderung	langsam gelb werdend
keine Veränderung	violett	keine Veränderung	röthlich abfärbend	farblos
keine Veränderung	gelbroth	dunkler	dunkelbraun	schmutzig braun, dunkler
keine Veränderung	gelb	dunkler	etwas schwächer	fast farblos
keine Veränderung	braunroth	röther	röther	farblos
keine Veränderung	braunroth	röther, färbt gelb ab	röther	schwach gelblich
keine Veränderung	braunroth	röther, färbt gelb ab	röther	schwach gelblich
röther	violett	dunkler	brauner	farblos
keine Veränderung	braun	röthlich	röthlich	hellgelb

Die Absorption erstreckt sich zunächst auf die dem Farbstoff entsprechenden Komplementärfarben. So giebt z. B. eine verdünnte Lösung von Fuchsin einen schwarzen Streifen im Gelbgrün, während alle übrigen Farben hindurchgehen oder doch wenig geschwächt werden. Bei concentrirteren Lösungen verbreitert sich der Streifen nach blau hin, so dass dieses, sowie das Violett schliesslich verlöscht werden. Die Absorptionsstreifen vieler Farbstoffe sind charakteristisch genug, um letztere bei einiger Uebung dadurch identificiren zu können. Es gehört aber immerhin grosse Uebung dazu, um das Spektroskop mit Erfolg anwenden zu können. Im Allgemeinen ist dasselbe nichts weiter als ein verschärftes Auge und man wird, wenn man nicht gelegentlich in grobe Irrthümer verfallen will, stets Vergleichsobjekte zur Hand nehmen

müssen. Für spektroskopische Untersuchung von Farbstoffen genügen die zuerst von John Browning in London konstruirten Taschenspektroskope. Ein Vergleichsprisma an denselben ist durchaus zu empfehlen, da es ohne dasselbe schwierig ist, die Stellung der Absorptionsstreifen zu bestimmen.

Die Taschenspektroskope haben vor Allem die grosse Bequemlichkeit des gradlinigen Sehens. Für bequemeren Gebrauch desselben hat H. Vogel ein sehr praktisches Stativ konstruirt. In Ermangelung des letzteren behilft man sich, indem man das Spektroskop in einen gewöhnlichen Bürettenhalter spannt und die zu untersuchenden Flüssigkeiten in Reagensgläsern oder besser in Fläschchen mit parallelen Wänden vor dem gegen ein Fenster gerichteten Spalt befestigt. Man stellt die Spalt- und Fernrohrverschiebung derart, dass die Frauenhofer'schen Linien im zerstreuten Tageslicht scharf und deutlich hervortreten. Dabei ist das Vergleichsprisma derart zu dirigiren, dass man im Gesichtsfelde scheinbar ein einziges, durch eine dunkele Querlinie in zwei gleiche Hälften getheiltes Spektrum erblickt.

Zunächst suche man sich über die Lage der hauptsächlichsten Frauenhofer'schen Linien zu orientiren, da diese gewissermaassen die Skala für die Absorptionsspektra bilden. Eine eigentliche Skala ist an den Taschenspektroskopen schwierig anzubringen und für den vorliegenden Zweck auch leicht zu entbehren.

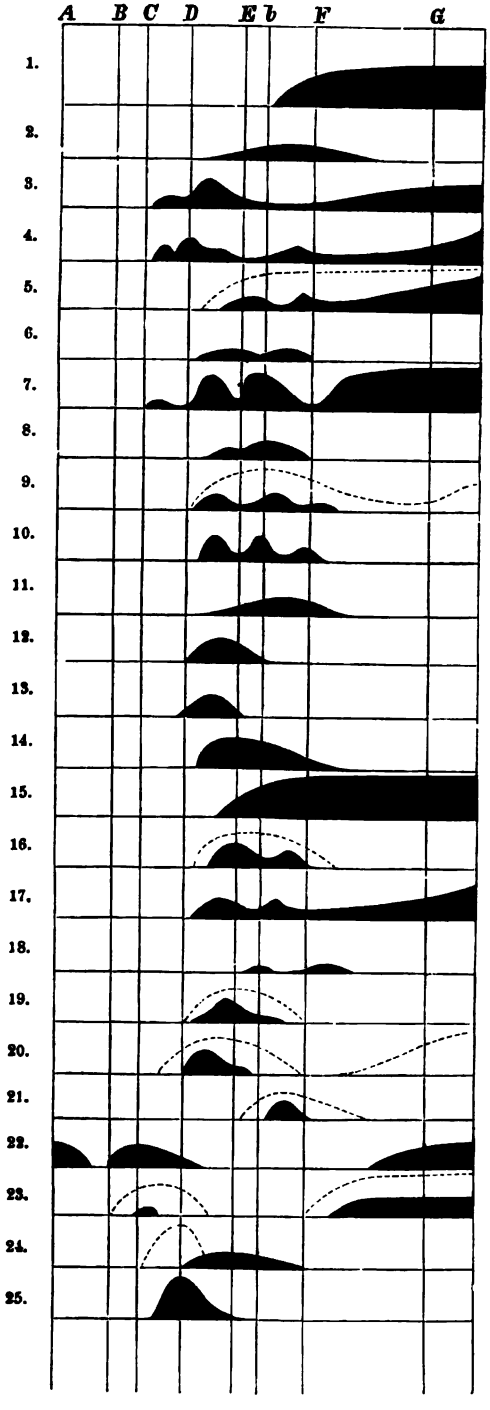
Die wichtigsten Frauenhofer'schen Linien werden mit den Anfangsbuchstaben des Alphabets: A, a, B, C, D, F, G, h, H' und H'' bezeichnet. Von den Hauptlinien liegen A und B im Roth, C im Orange, D im Gelb, E im Grün, F im Blau, G im Indigo und H im Violett.

Da die Linie D im Gelb mit der Natriumlinie zusammenfällt, so dient dieselbe zweckmässig als Ausgangspunkt für die Aufsuchung der anderen Linien. Man richtet am besten, während man das Tagesspektrum durch das Hauptprisma betrachtet, das Vergleichsprisma auf eine Kochsalzflamme und wird sich alsdann leicht über die links und rechts von der Natriumlinie liegenden Linien orientiren können, namentlich, wenn man die nachstehende Tabelle zu Hilfe nimmt. In letzterer sind die Lagen der Absorptionsspektra einiger Farbstoffe in der meist gebräuchlichen Weise durch Kurven angedeutet.

Dieselben sollen durch ihre Höhe und Form die Intensität der Verdunkelung und das allmähliche Abnehmen derselben nach den Seiten hin ausdrücken.

Die Absorption ist an der Stelle am stärksten, wo die Kurve ihren höchsten Punkt erreicht.

Fig. 87.



1. Alizarin in Alkohol.
2. - - - + NH_3.
3. - - Wasser + NH_3.
4. - - Alkohol + KHO.
5. Purpurin in Alkohol.
   - - - koncentrirt (punktirte Kurve).
6. - - - + NH_3.
7. - - - + KHO.
8. - - - in Wasser.
9. - - - - - + Alaun.
   - - - - - - koncentrirt (punktirte Kurve).
10. Purpurinamid.
11. Alizarinamid.
12. Fuchsin.
13. Corallin in Wasser.
14. - - Alkohol.
15. Rosolsäure.
16. Eosin in Alkohol.
    - koncentrirt (punktirte Kurve).
17. - - in Amylalkohol.
18. - - sauer.
19. Safranin.
20. Naphtalinroth.
    - koncentrirt (punkt. Kurve).
21. Fluorescein.
    - koncentrirt (punkt. Kurve).
22. Jodgrün.
23. Methylrosanilin-Pikrat.
    - koncentrirt (punktirte Kurve).
24. Anilinblau in Wasser.
    - - Alkohol (punktirte Kurve).
25. Methylviolett.

Letztere Tabelle ist keineswegs den heutigen Anforderungen entsprechend und soll nur als erläuterndes Beispiel dienen.[1])

J. Formánek[2]) hat auf Grund zahlreicher Beobachtungen nach folgendem Princip eine spektroskopische Methode zur Bestimmung der Farbstoffe bearbeitet. Alle Farbstoffe theilt er nach der Form ihrer Absorptionsstreifen in Gruppen und zwar die rothen und die blauen Farbstoffe in je 7 Gruppen und die grünen und die gelben Farbstoffe in je 5 Gruppen. Mittelst eines Spektroskopes von geeigneter Dispersion wird zuerst die Gruppe, in welche der gesuchte Farbstoff gehört, sodann mit Hilfe einer passenden Vorrichtung zum Messen, die Lage des Absorptionsstreifens bestimmt. Genügt die Bestimmung der Gruppe und der Lage nicht, so theilt man die Lösung des Farbstoffes in drei Theile; zu dem ersten setzt man Salpetersäure, zu dem zweiten Ammoniak und zu dem dritten Kalihydrat hinzu und beobachtet die Veränderung der Farbe und des Spektrums, und auf Grund dieser Beobachtungen sucht man den betreffenden Farbstoff in den zu diesem Zwecke zusammengestellten Tabellen auf.[3])

Auf diese Art sollen sich alle Farbstoffe bestimmen lassen, welche geeignete Absorptionsspektra liefern oder liefern können, oder aber auch solche, welche sich mit chemischen Reagentien ändern.

II. In der Natur vorkommende organische Farbstoffe.

1. Blaue Farben.

Indigo. Wird in Ostindien, Coromandel, Java, China, Central- und Süd-Amerika (Brasilien), West- und Nord-Afrika und an vielen sonstigen Orten aus der angebauten oder (wie u. A. in West-Afrika) auch wild wachsenden Indigopflanze gewonnen. Wichtigste Varietäten: Indigofera tinctoria, I. Anil, I. disperma, I. argentea. Ueber Anbau der

[1]) Vergleiche: M. Schütze, Zeitschr. f. phys. Ch. **9**, 109 und dann namentlich C. Grebe, Zeitschr. f. phys. Ch. **10**, 673: „Ueber Azofarbenspektra".

[2]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel **1899**, 260.

[3]) J. Formánek: Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe. Berlin. Julius Springer **1900**. S. auch Z. f. angew. Ch. **1900**, (Rob. E. Schmidt).

Indigopflanzen und Gewinnung des Indigos vergl. Köchlin-Schwarz[1]), Dépierre[2]), Rawson[3]) und „Centralblatt für Textil-Industrie“[4]).

Nach dem gewöhnlichen Verfahren lässt man die geschnittenen Pflanzen in den Einweichkufen etwa $^3/_4$ Tage (event. unter Zusatz von etwas Kalkmilch oder Ammoniak) einweichen und gähren, wobei unter reichlicher Entwicklung von Gas und eines eigenthümlichen Geruches eine grünlich gelb gefärbte Flüssigkeit entsteht, welche in den Schlagküpen mit Schaufeln umgerührt wird, wodurch sich das Indigblau abscheidet, welches dann noch verschiedenen Manipulationen (Auskochen mit Wasser, Pressen und Trocknen) unterworfen wird.

Die besten Handelssorten sind Bengal-, Java- und Guatemala-Indigo, ausserdem kommen Coromandel-, Manilla-, Madras-, Senegal-, Isle de France-, Aegyptischer, Caracas-, Brasil-, Cuba-, Jamaica-, Domingo-, Louisiana- und mexikanischer Indigo im Handel vor.

Es gehört langjährige Uebung dazu, um diese zahlreichen Indigosorten nach dem äusseren Ansehen auf ihre Güte sicher oder annähernd sicher zu prüfen. Je leichter ein Indigo ist, je blauer und nur wenig ins Violette spielend seine Farbe, je lebhafter und ins Gelbe spielend der Kupferglanz beim Reiben, desto besser ist er; dagegen desto geringer, je grösser sein specifisches Gewicht, je violetter die Farbe, je dunkler und rother der Kupferglanz im Striche. Beim Einkaufen hat man namentlich auch Färbung, Form und Glanz des Bruches zu beobachten. Der Bruch eines guten Indigos muss gleichförmig, matt, reinblau oder violettblau sein und mit einem glatten Körper gerieben einen lebhaften, fast goldähnlichen Metallglanz annehmen.

I. Asiatischer Indigo. a) Bengal-Indigo kommt nach v. Cochenhausen[5]) in allen Qualitäten und Farben in den Handel. Die besten Sorten, welche kubische oder prismatische Stücke von 5 bis 8 cm Seitenfläche mit etwa 75% Indigo bilden, sind schön dunkelblau, von feinem und gleichmässigem Korne, sie haften an der Zunge, lassen sich leicht pulverisiren und nehmen beim Reiben mit dem Finger Kupferglanz an.

---

[1]) Bull. Mulh. **28**, 307.

[2]) Bull. soc. ind. Rouen **1876**, 434; Dingl. **225**, 601.

[3]) Journ. soc. of Dyers and Colorists **1886**, 140; Chem. Ind. **1887**, 110.

[4]) **1890**, No. 3.

[5]) Muspratt's Chemie, Braunschweig. 4. Aufl. **1889**, III, 136. Die nachfolgende Eintheilung und Charakterisirung der hauptsächlichsten Indigosorten, welche wir bei der Wichtigkeit der äusseren Prüfung und Beurtheilung derselben für den Indigohandel unverkürzt bringen, rührt von Girardin (Leçons de chim. élément. **2**, 604) her.

Nächstdem kommt der rothviolette Indigo mit purpurfarbenem Ton und gleichmässigerem und glänzenderem Bruch; er ist dichter und härter. Der rothe Farbenton rührt von der Anwesenheit einer grösseren Menge von rothen und braunen Extraktivstoffen her. Unter ihnen findet man gerade die Indigoarten, welche beim Anstellen der Küpen die besten Resultate geben. Die schlechtesten Qualitäten sind wie bei den anderen Sorten, diejenigen, deren Farbe hellblau mit einem Stich in's Graue oder Grüne ist. Diese Färbung zeigt die Anwesenheit einer grossen Menge von Extraktivstoffen an, welche jedoch von dem für die purpurfarbenen Arten charakteristischen Indigbraun verschieden sind und sich beim Färben vollkommen indifferent verhalten. Ein derartiger Indigo ist hart, dicht, haftet wenig oder gar nicht an der Zunge und nimmt beim Reiben keinen Kupferglanz an.

b) Coromandel- oder Oude- (Auhd-) Indigo ist den bengalischen Mittelsorten gleich und kommt in harten, schweren, wenig spröden Stücken in den Handel.

c) Manilla-Indigo stammt von den Philippinen und bildet lebhaft blaue Stücke, die aber nicht den vollen Kupferstrich zeigen; geringere Sorten sind schwerer, hart und im Bruche von mattblauer Farbe. Er ist öfter mit Thon und kohlensaurem Kalk verunreinigt und wird weniger zum Färben als zum Bläuen angewendet.

d) Madras-Indigo hat einen körnigen, rauhen Bruch, geringen Kupferglanz, enthält weniger Farbstoff, ist ebenso leicht wie der Bengalindigo und haftet wenig an der Zunge. Die kubischen Stücke zeigen noch den Eindruck des Zeuges, auf welchem der Indigo zum Trocknen gelegen hat.

e) Java-Indigo zeichnet sich durch grosse Reinheit des Farbstoffes aus, da er nur sehr geringe Mengen von Extraktivstoffen enthält. Der geringe Gehalt an Farbstoff rührt von der Anwesenheit thonartiger Beimengungen her.

2. Afrikanischer Indigo[1]). a) Aegyptischer Indigo besteht aus grossen, würfelförmigen, leichten, trockenen, dunkelblauen Stücken mit lebhaft glänzendem Strich und glattem Bruch.

---

[1]) Der westafrikanische Indigo, welcher allerdings sehr wechselnde Mengen Farbstoff — von nur 0,5% Indigotin bis 40% und darüber — enthält und dort von wild wachsenden Indigopflanzen gewonnen wird, macht nach Rawson und Knecht (Journ. Dyers and Color. **4**, 66; Biedermann's techn.-chem. Jahrb. **1890**, 474) dem bengalischen und javanischen Indigo ernstliche Konkurrenz, so dass das seit Jahren stattfindende Sinken der Indigopreise sich noch weiter fortsetzen dürfte. Vergl. auch Centralbl. f. Textilind. (**1888**, 196) über die Bedeutung des westafrikanischen Indigo.

b) Indigo von Isle de France kommt in kleinen Würfeln, welche dem Manilla-Indigo ähnlich sind, in den Handel.

c) Senegal-Indigo kommt selten in den Handel und ist weit mehr mit erdigen Substanzen verunreinigt als die anderen Sorten. Die nicht verunreinigten Sorten sind sehr werthvoll.

3. Amerikanischer Indigo. a) Guatemala-Indigo bildet unregelmässige Stücke von verschiedener Gestalt und Grösse. In seinen Eigenschaften nähert er sich dem Bengal-Indigo; die besseren Sorten sind sehr oft mit geringerer Waare vermischt, so dass die Werthbestimmung sehr schwer ist.

b) Caracas-Indigo ist dem Guatemala-Indigo meistens gleichwerthig, jedoch weniger geschätzt als dieser.

c) Brasil-Indigo ist eine schlechtere Sorte, gewöhnlich schieferblau, hart, rauh und ohne Glanz.

Es ist zu beachten, dass die Güte des Indigos, sowie seine Farbstoffmenge weniger von seiner Herkunft, als von der mehr oder weniger sorgfältigen Art seiner Darstellung abhängt.

Indigo enthält ausser dem Indigblau Indigbraun, Indigroth, Indigleim und Mineralstoffe. Ein guter Bengal-Indigo enthält etwa:

Indigblau	61,4
Indigroth	7,2
Indigbraun	4,6
Indigleim	1,5
Mineralstoffe	19,6
Wasser	5,7
	100,0

Der Gehalt an Indigblau (Indigotin) variirt (abgesehen von ganz schlechten Sorten, wie sie beispielsweise in Westafrika zuweilen sich finden s. o.) zwischen 20 und 90% und beträgt im Mittel 40—50%. Das Indigroth (Indirubin) ist in Alkohol, das Indigbraun in Alkalien löslich. Letzteres soll in Indigosorten, bei deren Herstellung Kalk verwendet wurde, in grösseren Mengen vorhanden sein. Um Indigblau von den übrigen Bestandtheilen des Indigos möglichst zu befreien, zieht man den Indigleim mit verdünnter Säure, das Indigbraun mit verdünnter Natronlauge, das Indigroth mit kochendem Alkohol der Reihe nach aus, worauf der Indigo und der unlösliche Theil der Mineralsalze zurückbleibt. Oder man scheidet Indigblau und Indigroth zusammen mittelst der von Rawson (siehe weiter unten) angegebenen Hydrosulfitküpenmethode aus, und entfernt das Indigroth durch Auskochen mit Alkohol in einem Extraktionsapparate.

Das Indigblau ist mehr oder weniger löslich in Anilin, Chloroform,

Eisessig[1]), Benzol, Nitrobenzol, Toluol, Phenol, Kreosot, Amylalkohol, Aceton, Stearinsäure, Paraffin und hochsiedendem Petroleum. Nicht alle diese Lösungen zeigen dieselbe Färbung. Während z. B. Chloroform- und Anilinlösung indigblau gefärbt sind, besitzt die Paraffinlösung (und die Lösung in rauchender Schwefelsäure) die purpurrothe Farbe des Indigdampfes, ein Verhalten, welches gewissermaassen an dasjenige des Jods erinnert[2]). In heisser koncentrirter Kalilauge löst sich das Indigblau mit orangegelber Farbe.

Bekannt ist das Verhalten des Indigos gegen Reduktionsmittel, wie hydroschweflige Säure, Traubenzucker, Zinkstaub, Zinnoxydul, Eisenoxydul und des gebildeten Indigweisses an der Luft (Küpenbildung). Eine solche Küpe erhält man beispielsweise, wenn man 1 Theil Indigopulver mit 3 Theilen Kalkhydrat, 2 Theilen Eisenvitriol und 150 Theilen Wasser in einer Stöpselflasche schüttelt (Eisenvitriolküpe).

Aus dem Indigo werden verschiedene Indigopräparate (Indigblauschwefelsäure, Indigkarmin, Indigpurpur, Indigviolett) dargestellt. Die Indigblauschwefelsäure erhält man durch Behandeln von feingepulvertem Indigo mit rauchender Schwefelsäure oder einem Gemenge derselben mit englischer Schwefelsäure, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, in Wasser gebracht, dieses klar blau färbt, ohne noch einen unlöslichen Niederschlag zu geben.

Wird eine Lösung der Indigblauschwefelsäure von ca. 20° Bé. stark mit Wasser verdünnt und mit einer Lösung von Soda neutralisirt oder (und billiger) mit einer gesättigten Kochsalzlösung ausgefällt, so entsteht indigblaudisulfosaures Natrium, $C_{16}H_8(NaSO_3)_2N_2O_2$ (Indigkarmin), welches in der sulfathaltigen Mutterlauge unlöslich, in reinem Wasser aber löslich ist. Man unterscheidet im Handel drei Sorten Indigokarmin, welche durchschnittlich (nach Girardin[3]) folgende Zusammensetzung haben:

	Wasser	Indigo	Salze
Karmin I	89	4,96	5,7
- II	85	10,02	4,8
- III	73,7	12,04	13,9

Um die Güte des Indigokarmins zu erkennen, genügt es nach Mierzinski[4]), eine kleine Menge auf nicht geleimtes Papier (Filtrirpapier) zu bringen. Ist das Produkt unrein, so wird sich bald ein grüngefärbter Ring um die Probe herum bilden. Der Ring entsteht aber

[1]) Vorschlag von Lenz (Z. anal. Ch. **1887**, 550 u. **1890**, 101).

[2]) Nietzki, Chemie d. organ. Farbstoffe. Berlin, Springer **1889**, 194.

[3]) Leçons de chim. élément. **2**, 618.

[4]) „Die Erd-, Mineral- und Lackfarben", **1881**, 216.

nicht, wenn der Karmin gut getrocknet war. Um nun ein gutes Resultat zu erhalten, muss die Probe erst mit kochendem Wasser angerührt werden. Zu besseren Resultaten gelangt man durch das Ausfällen, indem man eine bestimmte Menge mit alaunirter und mit Weinstein gebeizter Wolle behandelt, welche allen blauen Farbstoff fixirt, während der grüne zurückbleibt und alsdann von Seide aufgenommen werden kann. Das unliebsame Auswittern des getrockneten Indigokarmins verhindert man durch einen Zusatz von 3 bis höchstens 4 Gewichtsprocenten Glycerin (auf trockenen Indigokarmin bezogen).

Wird 1 Th. feingepulverter Indigo in Teigform mit der 20fachen Menge Schwefelsäure allmählich übergossen und die Temperatur durch äussere Abkühlung hierbei niedrig gehalten (damit grössere Mengen von Indigblaumonosulfosäure entstehen), so erhält man nach etwa $^1/_2$-stündiger Einwirkung ein stark rothviolettes Produkt. Die Prüfung der Farbe durch Bestreichen einer Glasscheibe, welche man gegen das Licht hält, ist hinlänglich zuverlässig zur Beurtheilung, ob das Präparat recht ausgefallen. Man bringt nun den Brei in viel Wasser, filtrirt von der gleichzeitig gebildeten Indigblauschwefelsäure ab und erhält durch Waschen reinen Indigopurpur. Derselbe kann beliebige Zusätze von Orseille ertragen und giebt auf Wolle ohne jede vorherige Beize ein schönes Violett.

Auf ähnliche Weise erhält man Indigviolett, indem man bei der Einwirkung der Schwefelsäure statt zu kühlen, schwach erwärmt und dabei weniger Säure anwendet.

Wir kommen nun zur chemisch-physikalischen Werthprüfung des Indigos.

a) Das specifische Gewicht gestattet gewisse, aber keineswegs ganz sichere Schlüsse auf den Farbstoffgehalt des Indigos. G. Leuchs[1]) stellt hierfür folgende Tabelle auf:

Spec. Gewicht.	Farbstoff.
1,324	56 — 56,5 Proc.
1,332	55 -
1,343	54,5 -
1,350	53 -
1,372	49,5 — 52 -
1,371	49 -
1,351	47 -
1,364	46,5 -
1,381	44 -
1,384	43 -

[1]) J. pr. Ch. 4, 349.

Spec. Gewicht	Farbstoff
1,412	40 Proc.
1,432	39 -
1,437	37 -
1,455	30,5 -

Die hier mitgetheilten Zahlen stellen, was wohl zu beachten, das Mittel aus einer Reihe erhaltener Zahlen vor.

b) Feuchtigkeit. Trocknen bei 100°. Ein guter Indigo verliert hierbei 3—7%.

c) Asche. 1 g getrockneter Indigo wird im Platintiegel verascht. Der Aschengehalt des Indigos ist zwar sehr wechselnd, doch macht ein Gehalt von mehr als 10% denselben einer Fälschung mit mineralischen Stoffen (Kreide, Kalk, Bleiasche, Sand, gepulvertem Schiefer, Graphit und dgl.) verdächtig. Zum Nachweis derselben schlämmt man eine Portion feingepulverten Indigo in einem grösseren Kelchglase und prüft nach bekannten Methoden einen etwa entstehenden Bodensatz. Guter Indigo muss auf Wasser schwimmen und sich in demselben völlig zertheilen lassen, ohne einen erdigen oder sandigen Bodensatz zn geben.

d) Fremde organische Beimengungen. Mit wenig Wasser verrieben, darf Indigopulver keine schleimige Flüssigkeit (Gummi, Dextrin) geben und seine Lösung in Salpetersäure muss auf Zusatz von Jodkalium klar bleiben (Bläuung zeigt Stärke an). — Hin und wieder enthält der Indigo eine Beimengung von Blauholzlack. Sehr oft wird nach Mierzinski[1]) das Pulver eines guten Indigos in die Suronen einer schlechteren Sorte geschüttet, damit sie durch Umhüllung mit einem besseren Indigo dessen äusseres Ansehen gewinnen soll. Es sind sogar Fälle vorgekommen, wo man in den Suronen eines Guatemala-Indigos nachgemachten Indigo aus Erde und Indigostaub fand.

Werthbestimmung des Indigos durch ***Probefärben.*** v. Cochenhausen[2]) giebt hierzu folgende Anleitung.

Man verwandelt 1 g reines Indigblau durch Behandeln mit 20 bis 25 g koncentrirter Schwefelsäure in Indigblausulfosäure und verdünnt mit Wasser auf 1 Liter. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 ccm dieser Lösung bringt man in 20 Kochgefässe, setzt 500 ccm Wasser hinzu und färbt in jedem dieser 20 Farbbäder, unter allmählicher Erhöhung der Temperatur bis zum Kochen, eine Probe von Wollengarn oder eines feinen Wollengewebes, welche genau 5 g wiegt und vor dem Ausfärben sorgfältig mit einer Lösung von 10 g

[1]) „Die Erd-, Mineral- und Lackfarben", 1881, 200.

[2]) Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 121.

kohlensaurem Ammonium in 1 Liter Wasser von 30—40° C. entfettet und hierauf gewaschen worden ist. Nach $^3/_4$ Stunden werden die Muster aus den Farbbädern, welche nun fast vollständig entfärbt sind, genommen und, nachdem sie kalt geworden sind, mit reinem Wasser gewaschen und im Schatten getrocknet. Diese Muster bilden nebeneinander gelegt eine Farbenskala, welche, vor Licht und Luft geschützt, längere Zeit unverändert bleibt. Wenn man nun 1 g einer guten Durchschnittsprobe eines zu untersuchenden Indigos in Indigblausulfosäure verwandelt, das Produkt in 1 Liter Wasser löst und 5 g Wollengarn oder eines feinen Wollengewebes mit 20 ccm dieser Lösung ausfärbt, so kann man bei einiger Uebung leicht finden, mit welchem Muster der Farbenskala das gewaschene und getrocknete Muster eine übereinstimmende Färbung besitzt. Wenn z. B. das Muster in seiner Färbung mit No. 13 der Skala übereinstimmt, so haben 20 ccm des zu untersuchenden Indigos denselben Wirkungswerth gehabt, wie 13 ccm einer mit reinem Indigblau hergestellten Lösung; der untersuchte Indigo enthält daher 65% reines Indigblau.

Indessen wird eine solche Farbenskala, zu deren Herstellung Farbstoffmengen verwendet wurden, welche eine arithmetische Reihe bilden, nicht dasjenige vorstellen, was der Färber als eine Schattirung bezeichnet. Wenn die Skala gleichmässig schattirt sein soll, so müssen die zu ihrer Herstellung verwendeten Farbstoffmengen eine geometrische Reihe bilden. Man verdünnt eine Lösung von Indigblausulfosäure, welche aus 0,2 g Indigblau dargestellt worden ist, auf 1000 ccm und färbt ein Muster von 5 g Wollengarn mit 100 ccm dieser Lösung. Das hierbei erhaltene Farbmuster zeigt den dunkelsten Farbenton der Skala und ist mit 20 mg Farbstoff gefärbt worden. Hierauf verdünnt man 800 ccm der übrig gebliebenen Farbstofflösung auf 1000 ccm und färbt mit 100 ccm dieser Lösung ein zweites Garnmuster von 5 g Gewicht; dasselbe ist nun mit $^8/_{10}$ der Farbstoffmenge gefärbt, welche zur Herstellung des dunkelsten Musters verwendet worden ist. 800 ccm der übrig gebliebenen Indigolösung werden abermals mit Wasser auf 1000 ccm verdünnt; mit 100 ccm dieser Lösung, welche 12,8 mg $= {}^8/_{10} \cdot 16$ mg Indigo enthält, wird das dritte Muster gefärbt u. s. w.

Soll entschieden werden, welche von vorliegenden Sorten Indigo mit Berücksichtigung des Preises am rentabelsten ist, so verwendet man zum Probefärben nicht gleich grosse Farbstoffmengen, sondern diejenigen Mengen, welche gleichen Preisen entsprechen. Wenn z. B. von folgenden vier Indigoproben

	Preis pro 1 kg
1. Java	12 Mark.
2. Bengal	11 -
3. Kurpah I . . .	7,8 -
4. Kurpah II . . .	6,6 -

je 1 g mit koncentrirter Schwefelsäure in Indigblausulfosäure verwandelt und das Produkt auf 1 Liter verdünnt worden ist, so müssen, wenn die Preise dem Gehalte an Indigblau entsprechen, 11 ccm Java, 12 ccm Bengal, 16,9 ccm Kurpah I und 20 ccm Kurpah II übereinstimmende Färberesultate geben. Wenn dieses nicht der Fall ist, so wird man leicht entscheiden können, welche der Proben die preiswertheste ist.

J. Grossmann[1]) unterwirft den Indigo, bevor er ihn behufs Vornahme des Probefärbens in Karmin umwandelt, einer Reinigung durch Behandeln mit heisser Salzsäure und Natronlauge.

B. W. Gerland[2]) führt den Indigo mit Schwefelsäure (1,67) bei 100° zunächst in die unlösliche Indigomonosulfosäure und diese durch koncentrirte Schwefelsäure bei 100° in die lösliche Disulfosäure über. Ist die Lösung der letzteren dunkel gefärbt, so empfiehlt es sich, den Indigo vor dessen Anwendung zur Analyse mit Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd zu reinigen.

Kolorimetrische Prüfung. Nach W. F. Koppeschaar[3]) hat sich die Gewinnung des Indigos in den letzten Jahren derart verändert, dass die bisherigen Untersuchungsmethoden ihre Brauchbarkeit verlieren. Die jetzige Handelswaare enthält viel mehr, bisweilen bis über 10%, Indigoroth als die frühere. Deshalb ist neben der Bestimmung des Indigoblaus auch die des Indigoroths nothwendig. Zu diesem Zwecke schlägt er folgende Verfahren vor.

1. Bestimmung von Indigblau in Indigosorten, welche wenig Indigroth enthalten. 0,5 g des fein zerriebenen und ganz durchgesiebten Indigomusters werden mit 25 ccm reiner Schwefelsäure im Kölbchen unter zeitweiligem Umschütteln 6 Stunden bei höchstens 60° digerirt, in 250 ccm-Messkolben aufgefüllt und unter Verwerfung des zuerst Durchgehenden filtrirt. 25 ccm des Filtrates werden im Becherglas mit 75 ccm gesättigter Kochsalzlösung vermischt, das gefällte Indigokarmin abfiltrirt, mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen, in 500 ccm-Messkolben mit siedend heissem Wasser gelöst und bis zur Marke aufgefüllt. In der Lösung ist das Indigblau mit dem

---

[1]) Oesterr. Wollz. **1897**, 1076; Fischer, Jahresb. **1897**, 630.

[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **15**, 15.

[3]) Z. anal. Ch. **38**, 1. S. auch: P. T. Hazewinkel (Ein neuer Indigo, dessen Analyse und die des Indigorein B. A. S. F.); Chem.-Ztg. **1900**, 339.

Kolorimeter von Laurent gegen eine reine Indigotinlösung von 0,1 g in 1 l mit grosser Genauigkeit bestimmbar.

2. Bestimmung von Indigblau und Indigroth in natürlichem (und synthetischem) Indigo. Sie beruht auf der Löslichkeit von Indigroth und Indigbraun in Essigsäure, worin Indigblau unlöslich ist und darauf, dass erstere bei Verdünnung oder theilweiser Neutralisation wieder gefällt werden. 0,5 g der fein gepulverten Durchschnittsprobe werden in einem Erlenmeyer-Kolben von 8—9 cm Durchmesser mit 100 ccm Eisessig eine Stunde lang bei 100° auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das Indigroth in Lösung geht. Hierauf legt man den Kolben so schief, dass die Flüssigkeit bis an den Rand reicht und filtrirt nach dem Erkalten, sobald sich alles Unlösliche abgesetzt hat. Der zur Filtration verwendete Trichter soll einen Durchmesser von 8 cm haben; der untere Theil des Halses wird mit etwas Glaswolle ausgefüllt, darauf folgen bis etwa 1 cm unter den konischen Theil des Trichters sandkorngrosse Bimssteinstückchen und auf diese, als eigentliches Filter, eine Schicht ausgeglühten wolligen Asbests, welchen man sanft andrückt. Beim Filtriren muss sehr vorsichtig verfahren werden, so dass zunächst kein ungelöster Indigo in den Trichter gelangt. Es gelingt das Abgiessen der Lösung des Indigroths bis auf 6 ccm Flüssigkeit, die man bei einem geringen Gehalte der Probe an Indigroth vernachlässigen kann; andernfalls fügt man zum Rückstand im Kolben noch etwas Eisessig und giesst die Flüssigkeit so gut wie möglich von dem Ungelösten in den Trichter ab. Nach erfolgter Filtration werden Bimsstein und Glaswolle aus dem Trichterhals entfernt, das Asbestfilter mittelst Glasstab aus dem umgestülpten Trichter in den Kolben gestossen und der Trichter schliesslich mit 50 ccm reiner Schwefelsäure in den Kolben nachgespült. Durch zweistündiges Erwärmen des Kolbeninhaltes auf 70° verwandelt man das Indigblau in die Sulfosäure, giesst deren Lösung in einen 250 ccm-Messkolben und füllt nach dem Erkalten bis zur Marke mit Wasser auf. 25 ccm dieser Lösung werden auf 500 ccm verdünnt; in dieser Flüssigkeit wird der Gehalt an Indigblau kolorimetrisch bestimmt. Zur Herstellung der Vergleichsflüssigkeit (0,1 g Indigotin auf 1 l) verwendet man reinen Indigo (Fabrikat der Badischen Anilin- und Sodafabrik), welcher bei 100° mit Eisessig behandelt, dann abfiltrirt und getrocknet wird. Für die Bestimmung des Indigoroths wird die Lösung benützt, welche bei Behandlung des Indigos mit Eisessig erhalten wurde. 5 bis 25 ccm derselben werden in einem Becherglase theilweise mit Natronlauge neutralisirt (5 ccm der Eisessiglösung erfordern 12 ccm einer 20%-igen Natronlauge), wodurch sich das Indigroth abscheidet. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit 5%-iger Natronlauge (zur Entfernung des Indigbrauns) gewaschen und in getrocknetem

Zustande sammt Filter in einem 50 ccm Messkolben mit Eisessig geschüttelt und die entstandene Indigrothlösung kolorimetrisch bestimmt. Als Vergleichsflüssigkeit dient eine Lösung, welche im Liter 0,05 g Indigroth enthält. (Das reine Indigroth bereitet man sich aus fein zerriebenem Javaindigo durch Erhitzen mit Eisessig und darauf folgendes Verdünnen der von Indigblau abfiltrirten Lösung mit Wasser, wodurch das Indigroth abgeschieden wird. Der Niederschlag wird abfiltrirt und zur Entfernung des Indigbraun mit Natronlauge gewaschen. Durch Sublimation bei niedrigem Druck lässt sich das so erhaltene Indigroth leicht reinigen.)

Beträgt der Gehalt eines Indigos an Indigroth mehr als 10%, so muss die Lösung des letzteren mit dem gleichen Volumen Eisessig verdünnt werden. Ist der Gehalt an Indigroth sehr gering, so wird die Vergleichslösung in entsprechender Weise verdünnt.

Zur Bestimmung des Indigroths im synthetischen Indigo werden nur 0,1 g angewandt, im Uebrigen verfährt man genau gleich, nur wird die Normallösung aus synthetischem Indigoroth hergestellt.

Für die kolorimetrischen Methoden ist es nach Brylinski[1]) nothwendig, eine Lösung von rein blauer Farbe, d. h. eine Lösung, welche ausschliesslich Disulfosäure enthält, anzuwenden. Zu deren Darstellung verfährt man wie folgt.

Man giebt in einem Rundkolben:

1 g Indigo
20 g Glaspulver
20 ccm H_2SO_4 66° Bé.
5 ccm Oleum à 25% SO_3-Gehalt,

verschliesst und lässt unter öfterem Schütteln 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen.

Man kann auch in kürzerer Zeit (6 Std.) sulfoniren, indem man

1 g Indigo und
20 g Glaspulver mit
25 ccm H_2SO_4 66° Bé. auf 100° erhitzt.

Auf diese Art erhält man ausschliesslich Sulfosäure, die sich in Wasser mit blauer Farbe löst.

Eine solche Lösung empfiehlt sich auch für die titrimetrischen Methoden, weil der violette Stich, den Tri- und Tetrasulfosäuren in wässeriger Lösung zeigen, die Deutlichkeit des Farbenumschlages vermindern.

---

[1]) Bull. Soc. Ind. Mulh. **1897**, 332.

Indigotinbestimmung nach Ulzer[1]).

1 g fein gepulverter Indigo wird mit 50 ccm 5 %-iger wässeriger Natronlauge und 10 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und während 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und durch ein getrocknetes und gewogenes Filter, dessen Durchmesser 10—12 cm beträgt, filtrirt. Sollte zu Anfang die Flüssigkeit trüb durchlaufen, so genügt in der Regel ein zweites Aufgiessen, um sie zu klären. Der mit warmem Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure (1 : 10), hierauf abermals mit Wasser und zuletzt mit siedendem Alkohol gewaschene Niederschlag wird bei 100° getrocknet und gewogen. Das Waschen mit Alkohol ist so lange fortzusetzen, bis das Filtrat nicht mehr braun oder roth, sondern blassblau gefärbt abläuft. Das getrocknete Indigotin wird verascht und die geringe Aschenmenge in Abzug gebracht.

E. Stolba[2]) verfährt ähnlich. Er extrahirt mit Salzsäure, wäscht mit Ammoniak, dann mit Alkohol, wiegt und verascht.

Voeller[3]) ermittelt in dem zuvor chemisch gereinigten Indigo den Stickstoff nach Kjeldahl und berechnet durch Multipiklation der gefundenen Zahl mit 9,36 das Indigoblau.

Bestimmungen des Indigotingehaltes durch Sublimation sind trotz guter Resultate, die Tennant[4]) erhalten haben will, der Unsicherheit wegen nicht zu empfehlen.

Die ***Extraktions-Methode*** beruht auf der Behandlung einer gewogenen Probe des Indigos mit einem geeigneten Lösungsmittel und Abwiegen des aus der erhaltenen Lösung krystallisirten Indigotins.

Hönig[5]) extrahirt den mit Bimmssteinsand gemengten Indigo in einem besonderen Extraktions-Apparat[6]) mit Anilin oder Nitrobenzol. Das aus der eingeengten Lösung nahezu vollständig in Krystallen ausgeschiedene Indigotin wird nach dem Verdünnen der koncentrirten Lösung mit dem 5—6-fachen Volumen Alkohol gewogen und aus dem erhaltenen Gewicht und unter Berücksichtigung des Lösungskoëfficienten des Lösungsmittels für Indigoblau der Gehalt berechnet.

J. Schneider[7]) gewinnt aus der zu untersuchenden Probe den

---

[1]) Mitth. technol. Gew. Mus. Wien **1892**, 214.

[2]) Dy. Calic. Printer; Färber-Ztg. **1894/95**, 110.

[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. **1891**, 110.

[4]) Journ. Amer. Chem. soc. **6**, 185; Chem. Ind. **7**, 297.

[5]) Zeitschr. f. angew. Chem. **1889**, 280.

[6]) Geliefert von der Firma J. W. Rohrbeck's Nachfolger, Wien, Kärntner-Strasse 59.

[7]) Zeitschr. f. anal. Chem. **34**, 347; Klauser, Oesterr. Chem.-Ztg. **1899**, 521.

Farbstoff durch Extraktion mit kochendem Naphtalin und trennt dieses dann von ersterem durch Aether.

Brandt[1]) ersetzt in Schneider's Verfahren das Naphtalin durch Anilin, da beim Filtriren der ätherischen Naphtalinlösung Naphtalin leicht auskrystallisirt und grosse Mengen Aether zum Auswaschen nöthig sind. Man extrahirt 0,2 g Indigo im Soxhlet-Extraktor ½—1 Std. mit Anilin und lässt erkalten. Das Indigotin krystallisirt aus. Dann setzt man Wasser und Salzsäure zu, um alles Anilin in Lösung zu bringen, filtrirt durch ein tarirtes Filter, wäscht mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion und schliesslich mit Alkohol, der höchstens 0,5 % des Gesammtindigotins löst.

Nach A. Brylinski[2]) ist die Bestimmung des Indigotins durch siedendes Anilin mit 2 Fehlerquellen behaftet.

Einmal wird durch länger dauernde (3 — 4 Std.) Einwirkung von Anilin ein Theil des Indigotins zerstört (bis zu 30—40 %) und andererseits enthält das aus Anilin krystallisirte Indigotin molekular gebundenes Anilin (ca. 10 %). Da Brandt nur ca. ½ Std. kocht, so können sich bei seiner Arbeitsweise die beiden Fehler ungefähr ausgleichen, so dass das Endresultat ein genügend genaues ist.

Das Verfahren von B. W. Gerland[3]) beruht auf der Anwendung von Nitrobenzoldämpfen.

Zur Extraktion hat er einen besonderen Apparat zusammengestellt, der die Extraktion und Krystallisation des Indigotins in einer halben Stunde ausführen lässt. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich das Indigotin in feinen Krystallen aus. Nur eine Kleinigkeit davon bleibt in Lösung und dieser Fehlerquelle weicht Gerland dadurch aus, dass er das Nitrobenzol vor dem Gebrauche kalt mit Indigotin sättigt.

Die Indigotinkrystalle enthalten noch 3—6 % Unreinigkeiten, die ihnen durch Behandeln mit Salzsäure oder besser mit Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd entzogen werden, bevor man sie wiegt.

Nach Gerland ist diese Bestimmung mit einem Fehler von 0,1 bis 0,2 % behaftet, weil das Indirubin in kaltem Nitrobenzol etwas leichter löslich sei, als das Indigotin.

(Nach Rawson[4]) ist Indirubin nicht nur etwas, sondern ziemlich viel leichter löslich in kaltem Nitrobenzol, als das Indigotin; er glaubt deshalb, dass der Fehler grösser sei.)

A. Brylinski[5]) schlägt als Lösungsmittel Eisessig vor. Das

[1]) Rev. intern. Falsific. **10**, 130.

[2]) Bull. Soc. Ind. Mulh. **1898**, 33.

[3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **15**, 15.

[4]) Journ. Dyer und Col. **1896**, 83.

[5]) Bull. Soc. Ind. Mulh. **1898**, 37; Rev. génér. Mat. Color. **1898**, 52.

Princip der Methode beruht auf der Thatsache, dass Eisessig bei Siedehitze beträchtliche Quantitäten von Indigotin zu lösen vermag, während 20—30 %-ige Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur davon nichts aufnimmt. Die Operation wird in einem Soxhlet ausgeführt, und hat allerdings den Nachtheil, ziemlich viel Zeit in Anspruch zu nehmen. Um 0,150 g Indigo zu erschöpfen, bedarf es eines fünfstündigen Kohobirens. Ist die Extraktion beendet, so giesst man die Eisessiglösung in ein Becherglas und verdünnt mit dem vierfachen Gewicht kalten Wassers. Der Niederschlag wird auf ein tarirtes Filter gebracht, mit kochendem Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen, bei 110 ° getrocknet und gewogen.

Von der grossen Anzahl der Reduktions- und Oxydationsmethoden[1]) heben wir hier nur einige wenige entweder ganz zuverlässige oder rasch ausführbare hervor.

Reduktions-(Küpen-)Methoden. Sie lassen im Allgemeinen den Gehalt an Indigfarbstoff zu niedrig finden in Folge zu weit gehender Reduktion des Indigweiss, wobei sich theilweise in Indigblau nicht zurückzuoxydirende Verbindungen bilden. Alle Küpenmethoden, bei welchen Alkohol (worin Indirubin löslich ist) zur Verwendung kommt (wie z. B. bei der von Rau[2]) modificirten Fritsche'schen Methode), theilen mit der oben erwähnten Extraktionsmethode von Hönig den Nachtheil, dass das Indigblau allein zur Bestimmung gelangt. Die Reduktionsmethoden eignen sich aber — sofern man nur Indigblau und Indigroth zusammen bestimmt, event. kann man noch ja nachträglich das letztere durch Extraktion des gewogenen Gesammtniederschlages mit Alkohol in einem Extraktionsapparat bestimmen — ganz gut zur Prüfung des Indigos, der ebenfalls in Küpenform Verwendung findet. Wird er dagegen zur Herstellung von Karmin etc. benutzt, so sind die Oxydationsmethoden am Platze.

Eine rasche Bestimmung gestattet das Verfahren von Owen[3]). Man wägt auf einem Uhrglase 1 g fein gepulverten Indigo ab, trocknet bei 100 °, reibt den Farbstoff mit Wasser zu einer sehr dünnen Paste

---

[1]) Eine sehr eingehende Zusammenstellung und kritische Beleuchtung der verschiedenen Methoden zur Werthbestimmung des Indigos hat v. Cochenhausen in der Leipziger Monatsschrift f. Textilindustrie (**1888**, No. 8 bis 10) gegeben. (Vergl. auch desselben Verfassers Zusammenstellung der Indigobestimmungs-Methoden in Muspratt's Chemie, Braunschweig, Vieweg **1889**, III. Bd. 3. Lief. 153 — 162.) Auch Rawson hat eingehende kritische Besprechungen der verschiedenen Indigo-Methoden veröffentlicht. (Chem. News **1885**, 255; **1888**, 7, 19, 29, 34).

[2]) Journ. Amer. Chem. soc. **1885**, 16.

[3]) Journ. Amer. Chem. soc. **1889**, 178.

an und spült dieselbe in einen $^1/_4$ Liter-Messkolben. Alsdann fügt man 3 g Zinkstaub und 6 g Aetznatron hinzu und füllt bis wenig oberhalb der Marke auf, da das Volumen in 1—2 Stunden sich etwas verringert. Man schüttelt den Kolben zeitweise. Bei zu weitgehender Reduktion (die also die Bestimmung entschieden zu niedrig ausfallen lassen würde) zeigen sich in der gelben Flüssigkeit röthliche oder bräunliche Streifen. Wurde zu viel Zink genommen, so tritt Schaum auf. Nach beendeter Reduktion hebt man 50 ccm der klaren Flüssigkeit ab, lässt dieselben $^1/_4$ Stunde an der Luft sich oxydiren, säuert dann mit Salzsäure an, filtrirt durch ein bei 100° gewogenes (resp. mit einem gleich schweren anderen tarirtes) Filter, wäscht sorgfältig aus, trocknet bei 100° und wägt.

Will man den Indigo mittelst einer Küpenmethode möglichst genau bestimmen, so wendet man das Verfahren von Rawson in seiner neueren Modifikation[1]) an. Man bedarf hierzu zunächst einer Hydrosulfitlösung. Man füllt eine Flasche von etwa $^1/_{10}$ Liter Inhalt mit gedrehtem Zinkblech, das man mit einer Natriumbisulfitlösung vom spec. Gewicht 1,30 übergiesst. Nach etwa einstündigem Stehen der verkorkten Flasche ist der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden, worauf man die Flüssigkeit dekantirt und in einer Flasche mit 1 Liter Wasser, das ungefähr 10 g frisch gelösten Kalk suspendirt enthält, gut mischt. Die geklärte Flüssigkeit hebert man ab und überschichtet sie mit Petroleum.

Nun bringt man 1 g mit Wasser zu einer dünnen Paste verriebenen Indigos in einen Glaskolben und fügt 500 — 600 ccm Kalkwasser zu. Der Kolben ist mit einem vier Durchbohrungen tragenden Kautschukstopfen verschlossen. Durch die eine Durchbohrung geht ein mit Quetschhahn verschliessbarer Heber, durch die zweite die Röhre eines Hahntrichters und die beiden anderen dienen zum Ein- und Ableiten von Steinkohlengas. Nachdem man mit dem Zuleiten des Gases begonnen hat, erhitzt man die Flüssigkeit auf etwa 80°, lässt durch das Trichterrohr 100 bis 150 ccm Natriumhydrosulfitlösung zufliessen und erhitzt $^1/_2$ Stunde lang bei einer dem Siedepunkt nahe liegenden Temperatur. Hierauf lässt man absitzen, hebert 500 ccm ab und ermittelt genau das Volumen der rückständigen Flüssigkeit.

Die 500 ccm Flüssigkeit werden nun in einen Erlenmeyer'schen Kolben gebracht und 20 Minuten Luft hindurch gesaugt, welche das überschüssige Hydrosulfit zu Sulfit, das Indigweiss zu Indigblau oxydirt. Man fügt noch Salzsäure hinzu, um etwa gebildeten kohlensauren Kalk in Lösung zu bringen, filtrirt den aus Indigotin und Indigrubin bestehenden Niederschlag auf einem bei 100° gewogenen, resp. mit einem

[1]) Chem. News 1888, 7, 19, 29 u. 34.

gleich schweren zweiten Filter tarirten Filter, wäscht sorgfältig aus, trocknet und wägt.

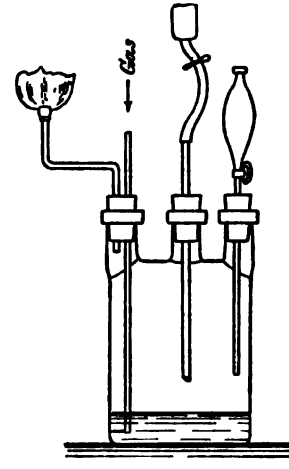
Enthält die mit Hydrosulfit zu titrirende Indiglösung Eisenoxyd, so fallen die Resultate zu hoch aus. Die Methode giebt sehr gute Resultate, erfordert aber besondere Aufmerksamkeit.

Ein ähnliches Verfahren empfiehlt M. Allhausse[1]).

Brylinski[2]) macht den Vorschlag, den zu untersuchenden Indigo zunächst zu sulfiren und die Karminlösung mit einer Hydrosulfitlösung von bekanntem Wirkungswerthe zu titriren. Ueber die Ausführung giebt er folgende Angaben.

Man verdünnt Bisulfit des Handels bis zu 1,25 spec. Gew., giebt davon 100 ccm in einen Kolben, schüttelt 5 Minuten mit 20 g Zinkstaub um, verdünnt auf 1 Lite , neutralisirt mit Kalk und filtrirt rasch. Für den Gebrauch verdünnt man auf $^1/_5$.

Fig. 88.



Der Apparat besteht aus einer dreifach tubulirten Flasche; in die erste Oeffnung giebt man einen Scheidetrichter; durch die zweite wird ein Glasrohr eingeführt, das durch einen mit Quetschhahn versehenen Kautschukschlauch in Verbindung mit der Bürette steht; die dritte ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen versehen, der die Einfuhr von Leuchtgas und die fortlaufende Cirkulation desselben im Apparat gestattet. Das austretende Gas wird in irgend einem Brenner verbrannt.

Man bringt in den Apparat eine bestimmte Menge von Indigokarmin, den man durch tropfenweises Hinzufliessenlassen von Hydrosulfit genau reducirt. Dann lässt man durch den Scheidetrichter eine gemessene Menge von Indigo-Typ-Lösung in den Apparat eintreten und bestimmt die Menge Hydrosulfit, welche zur Reduktion derselben erforderlich ist.

Z. B. 25 ccm Indigo rein[3]) verlangen 10,1 ccm Hydrosulfit
- - 25 - - käuflich - 4,7 - -

somit sind 47 % Indigo-Typ im Handelsindigo enthalten.

Diese Methode bietet zwei Unbequemlichkeiten: das Arbeiten im

---

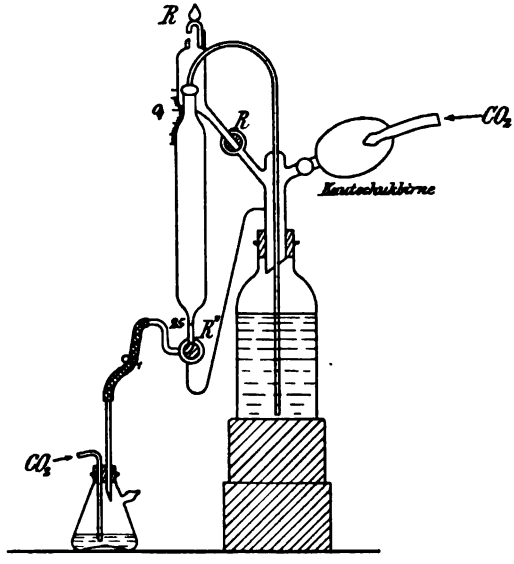
[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **1898**, 288.
[2]) Bull. Soc. Ind. Mulh. **1897**, **67**, 336.
[3]) 2 g Indigo im Titer in Form von Sulfosäure.

Leuchtgasstrome und die grosse Unbeständigkeit der Hydrosulfitlösung, die an der Luft den Titer sehr schnell ändert.

G. Engel[1]) hat ebenfalls eine Titrirmethode ausgearbeitet. Der Indigo wird in Karmin übergeführt und dann mit einer Vanadylsulfatlösung, deren Titer bestimmt ist, titrirt.

Eine Lösung von Vanadylsufat absorbirt Sauerstoff der Luft, auch ändert sie schnell den Titer beim Aufbewahren in einer nicht ganz gefüllten, selbst verschlossenen Flasche. Beim Uebergiessen aus der Flasche in die Bürette wird der Titer ebenfalls beträchtlich verändert.

Fig. 89.



Man muss, um diesen Eventualitäten zu entgehen, im CO_2-Strome arbeiten.

Bereitung der Vanadlösung. Man löst unter gelindem Erwärmen 10 g vanadinsaures Ammoniak in 100 g Schwefelsäure von 66° Bé., giesst die rothe Flüssigkeit in 2 Liter Wasser von 50° C., fügt 50 g Zinkstaub hinzu und schüttelt um, bis eine blauviolette Färbung entstanden ist. Darauf wird filtrirt und erkalten gelassen.

Man giebt ein bestimmtes Volumen der Indigolösung in einen Erlenmeyerkolben mit seitlichem Ansatzrohr, der durch einen doppeltdurchbohrten Kork verschlossen ist: in die eine Bohrung ist ein enges Glasrohr eingesetzt, welches durch einen mit Quetschhahn versehenen

[1]) Bull. Soc. Ind. Mulh. **1897**, 337; **1895**, S. 61.

Kautschukschlauch mit der Bürette in Verbindung steht; durch die andere ist ein gebogenes Glasrohr geführt, welches die eintretende CO_2 auf den Boden des Kolbens leitet.

Als Bürette wird diejenige von Dupré benutzt (s. Zeichnung S. 988) Trotz der scheinbaren Komplicirtheit, eignet sich dieser Apparat doch sehr gut für derartige Titrationen. In die Bürette wird ebenfalls CO_2 eingeführt, wodurch der Titer, insofern die CO_2-Zufuhr fortdauert, unverändert bleibt.

Ausführung der Titrirung. Man stellt sich zunächst mit möglichst reinem Indigo eine Typlösung dar, die man mit Permanganatlösung titrirt. Für reinen Indigo giebt diese Methode bekanntermassen gute Resultate. Diese Indigolösung dient zur Titerstellung der Vanadylsulfatlösung.

Zur Vorsicht wird die CO_2, ehe man sie in den Apparat eintreten lässt, in Waschflaschen, welche Vanadylsulfat enthalten, gewaschen, um etwa vorhandenen Sauerstoff zu absorbiren. Es empfiehlt sich auch das für alle Operationen nothwendige Wasser zu kochen und in einem CO_2-Strome erkalten zu lassen.

Auf diese Weise erhält man sehr gute Resultate.

Sollten sich Eisenverbindungen in der Indigolösung gelöst vorfinden (was mit Ammoniak leicht nachzuweisen wäre), so kann man deren Einfluss auf folgende Art eliminiren. Vanadylsulfat oxydirt sich schnell an der Luft zu schwefels. Vanadoxydul (grüne Lösung), eine Verbindung, welche den Indigo nicht mehr reducirt, wohl aber die Eisenoxydsalze. Giebt man einen kleinen Ueberschuss dieser grünen Lösung zu einer etwas eisenchloridhaltigen Indigosulfosäurelösung, so erhält man die gleichen Resultate, wie mit gleichen Mengen der eisenfreien Indigolösung. Immerhin darf kein zu grosser Ueberschuss an grüner Lösung angewandt werden, weil dadurch die Empfindlichkeit der Reaktion beeinträchtigt wird.

Man kann auch folgendermassen verfahren:

Eine gewogene Menge Indigo wird mit Salpetersäure behandelt, kalcinirt und das Eisen in der Asche bestimmt. Andererseits ermittelt man durch Titration die Wirkung der Vanadylisulfatlösung auf Eisenoxydsalze. Aus diesen Daten kann der störende Einfluss des Eisens bei der Reaktion berechnet werden.

Oxydationsmethoden. Rawson[1]) hat die ursprünglich von Mohr[2]) angegebene Titrationsmethode mit Chamäleon wesentlich verbessert, indem er den die Resultate beträchtlich erhöhenden schädlichen

[1]) Chem. News. **1885**, 255.

[2]) Dingler, **182**, 363.

Einfluss der auf Chamäleon ebenfalls einwirkenden Verunreinigungen des Indigos durch Ausfällen und Auswaschen der Indigblausulfosäure mit Kochsalzlösung möglichst zu beseitigen suchte.

$^1/_2$ — $1^1/_4$ g des fein gepulverten Indigos werden zunächst mit der gleichen Gewichtsmenge von gemahlenem Glase gemischt. Alsdann trägt man die Mischung allmählich und unter beständigem Umrühren in 20 ccm konc. Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,845 ein, wobei man den Mörser noch mit etwas gemahlenem Glase nachspült. Nach einstündigem Erhitzen auf 90 — 95° verdünnt man die gebildete Indigosulfosäure auf 1 Liter, filtrirt und mischt 50 ccm des Filtrates in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit 50 ccm Wasser und 32 g Kochsalz. Nach zweistündigem Stehen wird filtrirt, der Niederschlag mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen, alsdann in heissem Wasser gelöst, 1 ccm Schwefelsäure hinzugefügt, auf 300 ccm verdünnt und mit einer Chamäleonlösung titrirt, welche 0,5 g $KMnO_4$ im Liter enthält. Zunächst bemerkt man keine Aenderung der dunkelblauen Farbe, nach und nach geht sie aber durch Grün in Lichtgelb über. Dieses (und nicht etwa die beginnende Rothfärbung) ist der scharf und deutlich zu erkennende Endpunkt der Titration. Man hat dann noch eine Korrektur anzubringen für die geringe Löslichkeit des indigosulfosauren Natriums in gesättigter Kochsalzlösung, welche nach Rawson 0,0008 g beträgt. Wesentlich ist, dass die Titrirung stets unter möglichst denselben Umständen und namentlich nahezu mit denselben Mengen wirksamen Farbstoffes ausgeführt wird. Verf. giebt an, dass die Resultate dieser Oxydationsmethode und seiner oben beschriebenen Reduktionsmethode mit einander übereinstimmen.

Nach Rawson[1]) kann es Java-Indigosorten geben, die auch nach der obigen Methode eine höhere Permanganatzahl zeigen als ihrem Färbevermögen entspricht. Es rührt dies von einem gelben Farbstoff her, dessen Anwesenheit am besten dureh Uebergiessen einer Probe des gepulverten Indigos in einer Schale mit Natronlauge oder Ammoniak konstatirt werden kann, wobei sich die Lösung sofort tief färbt.

In diesem Falle muss man für die Bestimmung des Indigotins die gewogene Probe mit verdünntem Ammoniak oder besser mit Alkohol erhitzen, durch ein Asbestfilter giessen und den Filterrückstand dann wie gewöhnlich für die Indigobestimmung in Schwefelsäure lösen. Es ist zu beachten, dass durch Alkohol oder Ammoniak ausser den gelben Farbstoff auch das Indorubin in Lösung gebracht wird.

Ed. Donath und Rob. Strasser[2]) unterwerfen den Indigo vor

---

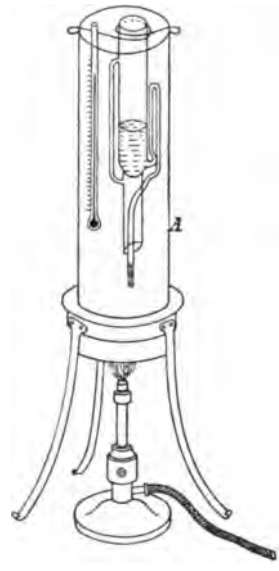
[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **18**, 251.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. **1894**, 11, 47.

der Sulfirung einer besonderen Reinigung. Sie gehen dabei von folgenden Erwägungen aus.

Die Werthbestimmung des Indigos fällt nicht mit der Ermittlung des Gehaltes an Indigotin zusammen, denn nach den in der Indigofärberei gemachten Erfahrungen wird die Intensität der Färbung, die Farbennüance, voraussichtlich auch vom Indigroth und Indigbraun beeinflusst. Doch ist für das Färbevermögen, die Ergiebigkeit beim Färben mit Indigo in erter Linie sein Gehalt an Indigblau maassgebend. Die Ermittlung des Indigblaugehaltes ist somit in erster Linie zu seiner Beurtheilung nothwendig.

Fig. 90.



1 g des feinst zerriebenen Indigos wird in einem mit Glasstöpsel verschliessbaren Wägefläschchen abgewogen und in demselben mit dem vierfachen Volum gut ausgeglühten Bimssteinsandes von ungefähr 1 mm Korngrösse durch Drehen und Schütteln des Fläschchens innig gemengt. In einem Soxhlet-Szombathy'schen Extraktionsapparat (Länge des oberen Rohres 18 cm, Durchmesser 3,5 cm) bringt man nun zu unterst eine festgestopfte Asbestschicht, sodass dieselbe die seitliche Abflussöffnung des Rohres gerade gut verschliesst, doch nicht zu weit in das Rohr selbst hineinragt, da sonst leicht später bei der Extraktion Verstopfungen eintreten können. Die Asbestschicht muss den höchsten Punkt des seitlichen Abflussrohres ein wenig überragen; auf dieselbe kommt dann eine dünne Schicht Bimssteinsand, dann das Gemenge von Indigo und Bimssteinsand und dann der Sand, mit welchem man das Mischfläschchen ausgespült hat. Die ganze Füllung des Extraktionsrohres hat etwa die Höhe von 5 cm. Man verbindet nun dasselbe unten mit einem destillirtes Wasser enthaltenden Kochkolben und oben mit einem Liebig'schen Kühler, dessen Kühlrohr an einem Ende behufs Nachgiessens von Flüssigkeiten zweckmässig etwas trichterförmig erweitert ist. Man bringt nun zunächst das Wasser im Kolben zum lebhaften Sieden und wenn sich Wasser bis zu einer gewissen Höhe im Extraktionsrohr kondensirt hat, lässt man von oben durch das Kühlrohr etwas verdünnte Salzsäure einfliessen. Nach längstens 15 Minuten langem Sieden, event. nochmaligem Zufliessenlassen verdünnter Salzsäure ist der Leim vollständig extrahirt und man wäscht die entleimte Masse durch Einfliessenlassen von heissem Wasser in das Ex-

traktionsrohr dann völlig aus. Man entfernt den Kolben, welcher salzsaure Leimlösung enthält, und setzt das Extraktionsrohr auf einen Kolben, der zur Hälfte mit einem Gemenge von 4 Theilen Alkohol und 1 Theil Aether beschickt ist; durch Einstellen des Kolbens in ein zuvor schon zum Sieden gebrachtes Wasserbad wird nun das Indigoroth vollständig extrahirt, was man daran erkennt, dass die anfangs intensiv braunrothe Flüssigkeit aus dem Extraktionsrohr farblos, höchstens kaum bemerkbar bläulich gefärbt, abläuft. Man nimmt nun den Apparat auseinander, bringt das Extraktionsrohr in einen gewöhnlichen Trockenkasten und trocknet bei 100 — 110° bis zur vollständigen Verflüchtigung von Aether und Alkohol. Man steckt nun in das herausragende Abflussrohr einen Asbestpfropfen, bringt nun soviel koncentrirte Schwefelsäure in das Extraktionsrohr, dass dessen Inhalt gerade von derselben bedeckt ist, wozu man etwa 30 ccm braucht und hängt nun mittels Kupferdrähten das Extraktionsrohr in ein Luftbad. Dieses besteht aus einem kupfernen, unten geschlossenen Cylinder *A*, welcher mit einem angelötheten Ring einfach vertikal auf einem Dreifuss aufgestellt und von unten durch eine Gasflamme erhitzt werden kann. In dieses Luftbad wird auch ein Thermometer eingehängt. Wenn man den Apparat durch $1^1/_2$, längstens 2 Stunden bei 80° gelassen hat, so kann man sicher sein, dass die Sulfonirung des Indigotins eine vollständige geworden ist. Man nimmt den Apparat heraus, lässt ihn erkalten, entfernt den Asbestpfropf aus dem Abflussrohr unten, bringt ihn über einen Literkolben und giesst nun von oben destillirtes Wasser auf, wodurch die entstandene Indigoschwefelsäurelösung zum Abhebern gelangt und in den Kolben einfliesst; sollte sich der Inhalt des Apparates, namentlich des Asbestpfropfen, durch kaltes Wasser nicht vollständig von Indigoblauschwefelsäure befreien lassen, so bringt man denselben in eine Porzellanschale und entfernt den letzten Rest derselben durch Auskochen mit Wasser. Die im Literkolben vereinigten Flüssigkeiten lässt man erkalten und füllt mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf.

In 2 Versuchen werden je 100 ccm dieser blauen gut gemischten Lösung, nachdem sie vorher mit 400 ccm Wasser verdünnt wurden, mit Chamäleonlösung (von solcher Koncentration, dass 1 ccm = 0,0099139 g Indigotin entspricht) bis zum vollständigen Verschwinden der grünen Färbung titrirt.

Die Chamäleonlösung wird am besten auf reines Indigotin gestellt, wobei man, um unter möglichst gleichen Umständen zu arbeiten, ebenfalls 1 g abwägt und die gleichen Mengen Schwefelsäure und gleiche Verdünnungsverhältnisse anwendet. Die Durchführung erfordert im Ganzen circa 3 Stunden.

Nach W. Holtschmidt[1]) haften der Permanganatmethode 2 Fehlerquellen an:

1. Bei zu starkem Erhitzen während des Sulfirungsprocesses entwickelt sich schweflige Säure;

2. beim nachherigen Titriren der Indigosulfonsäurelösung mit $KMnO_4$ ist der Endpunkt schwer wahrzunehmen.

Die erste Fehlerquelle ist zu vermeiden, wenn man sowohl bei der Sulfonirung als auch später beim Verdünnen mit Wasser jede nennenswerthe Entwicklung von Wärme zu verhindern im Stande ist. Es empfiehlt sich, die Sulfonirung nicht mit konc. Schwefelsäure in der Wärme auszuführen, sondern sich hierzu einer konc. Schwefelsäure zu bedienen, welche mit 40 % Phosphorsäureanhydrid versetzt ist; die Sulfonirung vollzieht sich dann bei gewöhnlicher Lufttemperatur in kurzer Zeit. Man verfährt in folgender Weise:

0,5 oder 1 g des feingepulverten unentwässerten Indigos werden in einem etwa 7 cm langen Probirröhrchen von etwa 2 cm Durchmesser abgewogen und alsdann mit 10 ccm der 40 % P_2O_5 enthaltenden konc. Schwefelsäure übergossen, mit einem Glasstäbchen gut durchgeknetet, in einen Exsikkator gestellt und das Durchkneten von Zeit zu Zeit wiederholt. In etwa 2 Stunden ist der Sulfonirungsprocess beendet, doch mag man, um sicher zu gehen, dass aller Indigo in die Disulfosäure umgewandelt ist, das Gläschen über Nacht im Exsikkator stehen lassen. Nun beschickt man einen $^1/_2$ bezw. 1 Literkolben zu etwa $^1/_3$ mit Wasser, giesst durch einen Trichter die Sulfirungsmasse hinzu, spült mit kaltem Wasser nach, füllt nahezu bis zur Marke auf und nach vollständigem Abkühlen genau bis zur Marke. Die Lösung wird jetzt durch ein grosses doppeltes Papierfilter schnell filtrirt und 25 ccm davon in einer grossen Porzellanschale unter Zusatz von 100—125 ccm Wasser mit $^1/_{100}$-N.-Permanganatlösung titrirt.

(Die Lösungen sollen bald nach ihrer Herstellung titrirt werden, da sich dieselben beim Stehen z. B. in einigen Wochen um mehrere Procent abschwächen.)

Zur Vermeidung der anderen Fehlerquelle thut man gut, nicht auf Farbe, sondern auf Wolken zu titriren, weil bei gewissen Indigosorten sonst ein genaues Beobachten der Endreaktion nicht mit Sicherheit möglich ist. Man giebt die Chamäleonlösung tropfenweise zu (etwa 120—130 Tropfen in der Minute), bis die Flüssigkeit nur noch schwach grün gefärbt erscheint, während beim Umrühren durch Vermischen der Chamäleonlösung mit derselben dunkle Wolken beobachtet werden. Nun lässt man immer nur noch je 2, oder noch besser je 4 Tropfen

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **1899**, 451, 475.

der Chamäleonlösung unter einmaligem leichten Umrühren hinzufliessen, so dass man die Wolken nicht stört, und beobachtet die Wolkenbildung in der Flüssigkeit. Nachdem diese vollständig verschwunden ist, liest man den Verbrauch an $KMnO_4$-Lösung ab und bringt hiervon 0,1 bezw. 0,2 ccm (je nachdem man zuletzt auf 2 oder 4 Tropfen titrirt hatte) in Abzug. Durch ein zu schnelles Zufliessenlassen der Chamäleonlösung wird ein erheblicher Mehrverbrauch hervorgerufen; ferner ist die Menge des bei der Titration verwendeten Wassers keineswegs gleichgültig. Nimmt man zuviel Wasser, so wird vornehmlich bei ungünstigem Lichte ein Theil der zuletzt entstehenden Wolken leicht verdeckt werden.

Brylinski[1]) hat die verschiedenen Methoden der Indigountersuchung verglichen und kommt zu folgendem Schlusse:

1. Die Oxydationsmethoden sind minderwerthig;
2. die kolorimetrische Methode kann nur mit Reserve und in besonderen Fällen angewendet werden;
3. unter den Reduktionsmethoden scheint die von G. Engel die beste. In Verbindung mit Färbeversuchen, welche gute qualitative Resultate geben, dürfte sie den Ansprüchen der Industrie genügen.

Erwähnt sei hier noch die zwar nur annähernde Resultate gebende, aber häufig (namentlich von Empirikern) angewendete Chlorprobe Schlumberger's[2]). Man löst gleiche Gewichtsmengen der mit einander zu vergleichenden Indigosorten in der 10— 12 fachen Menge rauchender Schwefelsäure und verdünnt jede Lösung mit der gleichen Menge Wasser. Alsdann fügt man man so lange zu der in einem Cylinderglase befindlichen blauen Flüssigkeit eine frich bereitete Chlorkalklösung von bekanntem Gehalte, bis die blaue Farbe des Indigos verschwunden ist. Die erhaltenen Resultate vergleicht man mit den Zahlen, welche man für reines, durch Sublimation von Indigo gewonnenes Indigblau erhält.

Es seien schliesslich noch folgende auf Indigo bezügliche Prüfungen von praktischem Werthe mitgetheilt.

Die Werthbestimmung der Hydrosulfitlösung, welche von Indigofärbereien zur Herstellung der Hydrosulfitküpe verwendet wird, bewirkt Dawson[3]) mit Hilfe einer Indigosulfosäure, welche man erhält, indem man 1 Theil gereinigten Indigo in 10 Theile bester rauchender Schwefelsäure löst, etwa 2 Stunden lang auf 50—60° erwärmt (bis eine Probe der Mischung sich völlig in Wasser löst) und mit Wasser auf

[1]) Bull. Soc. Ind. Mulh. **67**, 331.

[2]) Dingl. **84**, 369.

[3]) Journ. of the soc. of dyers and colorists **5**, 93; Zeitschr. anal. Chem. **1890**, 629.

100 ccm verdünnt, so dass die Lösung 1 % Indigo enthält. Diese Lösung hält sich unverändert. Man verdünnt 5 ccm derselben (0,05 g Indigo) mit Wasser, macht mit Ammoniak stark alkalisch und lässt nun aus der Bürette Hydrosulfitlösung zufliessen, bis die Farbenveränderung anzeigt, dass aller Indigo reducirt ist. Hieraus berechnen sich leicht die für den Grossbetrieb passenden Mengen Indigo und Hydrosulfit.

Von praktischem Werthe ist auch die von Renard[1]) angegebene Bestimmung des Indigos auf der Faser. Man bereitet sich zunächst eine reducirende Lösung durch Vermischen von 100 ccm Natriumhydrosulfitlösung, welche aus Natriumbisulfit von 35° B. hergestellt wurde, mit 100 ccm Kalkmilch und Verdünnen der Mischung auf 2 l. 10 g des Stoffes werden nun mit dieser Lösung auf 60 — 70° erwärmt, wobei der Indigo rasch reducirt und Stoff und Flüssigkeit gelb gefärbt werden. Alsdann leitet man auf die im Kölbchen befindliche Flüssigkeit Leuchtgas unter zeitweiligem Umschütteln ein, dekantirt die farblose Lösung unter beständigem Einleiten von Leuchtgas schnell in einen Messcylinder, misst das Volumen der Flüssigkeit nach dem Erkalten (etwa 100 ccm), versetzt mit Salzsäure, filtrirt nach 24 Stunden den Niederschlag auf ein kleines Filter, wäscht aus und trocknet. Hierauf löst man Niederschlag sammt Filter in ungefähr 10 ccm rauchender Schwefelsäure und titrirt den Indigfarbstoff nach Müller[2]).

Renard fand auf diese Weise in mit Indigo gefärbten Baumwollproben 1,1 bis 3,6 Procent an Indigfarbstoff vom Gewichte des Gewebes.

Auf gleiche Weise lässt sich der Indigogehalt von solchen Stoffen bestimmen, welche mit Anilingrau grundirt oder mit Anilinblau oder Anilinviolett aufgefärbt sind.

Brylinski[3]) schlägt für die Ermittlung des Indigogehaltes der Faser die Eisessigmetode (s. S. 984) vor. Unter Berücksichtigung einiger Modifikationen ist diese letztere nach Untersuchungen von A. Binz und F. Rung[4]) einwandsfrei und das beste aller bisher vorgeschlagenen Verfahren. Nach Angaben der Letzteren sind passende Mengenverhältnisse für 10 g Baumwolle: 150 ccm Eisessig, nach der Extraktion eingegossen in 300 ccm Wasser. Die Operation kann durch Erhitzen über freier Flamme bereits in 3—4 Stunden beendigt sein.

---

[1]) Bull. Soc. Ch. **1887**, 41. Siehe auch A. Binz und F. Rung, Zeitschr. f. angew. Chem. **1898**, 904.

[2]) Jahresber. f. Chem. **1874**, 1019.

[3]) Rev. Génér. Mat. Color. **1898**, 52; **1899**, 5. Bull. Soc. Mulh. Ind. **1898**, 287.

[4]) Zeitschr. f. angew. Chem. **1898**, 904.

Anstatt nun, wie Brylinski, mit der Saugpumpe zu filtriren, giebt man zunächst 150 ccm Aether hinzu. Dabei bleibt das Indigotin quantitativ in der oberen ätherischen Schicht suspendirt. Die darunter befindliche wässerige Essigsäure wird mit Hilfe des Scheidetrichters entfernt und braucht nicht filtrirt zu werden. Der Rest läuft sehr rasch durchs Filter und wird mit Alkohol und Aether nachgewaschen und zum Schluss gleich behandelt wie S. 985 angegeben.

Untersätze von Blau oder Sandelholz auf indigblau gefärbten Tüchern erkennt man nach Philipps durch Erwärmen derselben mit verdünnter Salpetersäure (1 : 6). Die mit reinem Indigo gefärbten Stoffe nehmen dabei eine strohgelbe, die mit Untersatz behandelten eine mehr oder weniger bräunliche Färbung an.

Zum Nachweis von Indigo auf Wolle empfiehlt F. H. van Leent[1]) folgendes Verfahren. Die zu loser Wolle verzupften Fäden des Gewebes werden in einem Reagensglase mit geschmolzenem, reinem Phenol übergossen und unter öfterem Umschütteln eine Stunde lang im kochenden Wasserbade erwärmt, wobei das Phenol den Indigo nach zweimaliger Behandlung vollständig löst. Die blaue Lösung wird abgegossen, die Fasern 2—3 Mal mit starkem Alkohol ausgewaschen und ausgepresst. Lag reiner Indigo vor, so hinterbleibt die Wolle rein weiss. Wird die blaue Lösung mit viel Alkohol versetzt, so scheidet sich das Indigblau zum grössten Theil aus, während die Lösung von dem ebenfalls durch das Phenol aufgenommenen Indigroth eine rothe Farbe zeigt. Von den übrigen blauen Farbstoffen wird nur Indophenol durch Phenol der Faser entzogen[1]). Prüft man ein Gewebe, das mit verschiedenen Farbstoffen, z. B. mit Indigo, Anthracenblau und Indigo mit Sandelholz, gefärbt war, in obiger Weise, so löst sich nur Indigo, und man beobachtet unter dem Mikroskop theils farblose, theils blaue und rothbraune Fasern.

Blauholz (Campecheholz, Blutholz) besteht aus dem von Rinde und Splint befreiten Stammholz des Blutholzbaumes, Haematoxylon Campechianum, welcher sich in Centralamerika und auf den Antillen findet. Aus dem Blauholz wird auch Extrakt in dickflüssiger (ca. 20 bis 30° Bé.) und fester Form hergestellt. Auf Thonerdebeize erzeugt das im Blauholz enthaltene Hämatoxylin eine grauviolette Färbung, offenbar von dem durch Oxydation an der Luft gebildeten Thonerdelack des Hämateïns herrührend. Durch Anwendung von Kupfersalzen wird ein tiefes Blau, durch Eisenoxydverbindungen sowie durch Kaliumbichromat ein tiefes Schwarz erzeugt. Die Färberei und Druckerei mit Campecheholz ist ziemlich komplicirter Natur, und es werden häufig

[1]) Zeitschr. anal. Chemie **1900**, **39**, 92; Ch.-Ztg. **1900**, 121.

mehrere dieser Beizmittel gleichzeitig angewendet. Man fixirt z. B. zur Erzeugung von Schwarz den Farbstoff häufig durch Thonerdebeize und lässt die bedruckten Zeuge nachträglich durch eine Lösung von Kaliumbichromat oder Kupfersulfat passiren. Offenbar beruht die schwarze Färbung auf der Bildung höherer Oxydationsstufen des Hämateïns, welche bis jetzt in chemischer Hinsicht noch nicht studirt sind.

Die mit Blauholz gefärbten Tuche werden — zum Unterschiede von den mit Indigo gefärbten — durch Reibung und längeren Gebrauch nicht weiss.

Die Güte des Blauholzes ist je nach seiner Herkunft verschieden. Das beste ist das Campecheholz, von der Campeche-Bai, von mittlerer Güte ist Domingo- und Honduras-Blauholz, auch Jamaica-Blauholz, während Martinique- und Guadeloupe-Blauholz die geringsten Sorten bilden. Gutes Blauholz soll ca. 15% trockenen Extrakt[1]) liefern. Das gemahlene Blauholz, welches als solches ebenfalls im Handel vorkommt, wird zur Vermeidung des Verstäubens zuweilen mit Wasser befeuchtet, wodurch es eine lebhaft rothe, später blasser werdende Färbung annimmt. Durch Benetzen mit Kalkwasser, was auch geschieht, um die Farbe zu verschönern, wird der Farbwerth verringert[2]).

Als der die Farblacke bildende Stoff ist das Hämateïn, nicht das Hämatoxylin anzusehen. Die zur Bildung des ersteren erforderliche Oxydation wird theils vor der Verwendung des geraspelten Holzes zur Herrichtung einer Farbflotte oder zur Gewinnung von flüssigen und festen Extrakten, theils während des Färbeprocesses (bei Wolle durch das Kaliumbichromat, bei Baumwolle und Seide durch ein Eisenoxydsalz) bewirkt. Das geraspelte Holz aber wird vor seiner Extraktion nach Anfeuchten mit etwa einem Drittel seines Gewichtes Wasser ungefähr 2 Monate unter öfterem Umschaufeln dem sogen. „Fermentiren“ (einem oxydirenden Gährungsprocess) unterworfen, wobei unter Mitwirkung des Ammoniaks der Luft (event. unter gleichzeitigem Befeuchten des Holzes mit verdünntem Ammoniak oder mit gefaultem Urin) die Bildung des Hämateïns eintritt.

Das Blauholz und sein flüssiger und fester Extrakt spielen trotz künstlicher Farben auch heute noch eine wichtige Rolle in der Färberei (Schwarz, Braun, Grau und Modefarben auf Baumwolle, Wolle und Seide), weniger in der Kattundruckerei.

---

[1]) Brühl (Chem.-Ztg. **1890**, 707) macht darauf aufmerksam, dass die Angaben über Extrakt-Rendements der Blauhölzer im Allgemeinen zu hoch gemacht werden.

[2]) v. Cochenhausen in Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 193.

Blauholzextrakt und Farbholzextrakte überhaupt. Das Blauholz[1]) wird auch in bedeutenden, jährlich sich steigernden Mengen auf Extrakt[2]) verarbeitet und als solcher in den Färbereien (weniger in den Kattundruckereien) angewendet.

Die Reaktion eines Blauholzextraktes giebt sich nach Schreiner (l. c. sub Fussnote 2) in der Lösung desselben zu erkennen. Neutrale Lösungen sind tiefroth, alkalische blauroth und saure bei unfermentirten (s. o.) hellgelb, bei fermentirten orangegelb. Bei Extrakten, welche Zusatz von Gerbstoff enthalten, ist die Reaktion stets sauer, und im Gegensatze zu den natürlich sauren, unter Druck hergestellten Extrakten schlägt die Farbe beim Verdünnen mit kalkhaltigem Wasser oder beim Schütteln und Erwärmen mit einer kleinen Menge Calciumkarbonat nicht sofort in das neutrale Roth um. Charakteristisch sind ferner die Reaktionen mit Zinnchlorid, wenn man dieselben mit ca. 0,5° Bé. starker Extraktlösung und gleichen, nicht überschüssigen Zusätzen von Zinnchlorid ausführt. Bei fermentirten Extrakten fällt ein dunkelbrauner, bei unfermentirten ein hellvioletter, bei gerbstoffhaltigen ein schmutziger, oft gelber Niederschlag.

Zur Erkennung eines Gerbstoffzusatzes im Blauholzextrakte ist endlich die Schwefelammoniumreaktion sehr zu empfehlen. Setzt man zu einer Lösung von 5 g Trockensubstanz in 1 l ein Drittel des Volumens an gelbem Schwefelammonium, so fällt bei reinen Extrakten unter Dunkelfärbung der Lösung ein schwacher, brauner, flockiger Niederschlag, bei gerbstoffhaltigen sofort unter Hellfärbung ein dichter, hellgrauer, milchiger Niederschlag. Bei Lösung von ca. 1 g in 1 l entsteht bei reinen Extrakten nur eine gelinde, dunkle Trübung, bei gerbstoffhaltigen eine helle, starke Trübung, die sich in kurzer Zeit zu grossen, hellen Flocken zusammenballt. (Ueber Gerbstoffextrakte siehe Abschnitt „Leder".)

Zur Werthbestimmung des Blauholzes und der Blauholzextrakte dient (falls nicht etwa bei den Extrakten Fälschungen mit färbenden Stoffen, wie Kastanienextrakt, Sumachextrakt etc. vorliegen) eine Probefärbung. 20 g Holz, resp. 5 g Extrakt werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade mit Wasser aufgekocht, die Flüssigkeit durch ein Leinentuch in einen Literkolben gegossen und das

---

[1]) Ueber die mikroskopische Untersuchung des Blauholzes und der übrigen Farbhölzer (in gemahlenem Zustande) siehe v. Höhnel, Dingl. **235**, 74.

[2]) Ueber Farbholzextrakte (speciell Blauholzextrakt, um den es sich meistens in der Technik handelt) vergl. v. Cochenhausen in Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 183; J. H. Soxhlet (Chem.-Ztg. **1890**, 667), L. Brühl (ibid. **1890**, 767), Schreiner (ibid. **1890**, 961).

Auskochen so lange wiederholt, bis keine gefärbte Lösung mehr resultirt. In gleicher Weise stellt man sich Typenlösungen her. Sodann schneidet man sich so viele, 5 g schwere Wollenstücke aus dünnem Wollengewebe, als man Färbungen ausführen will, legt sie einige Stunden in eine lauwarme Lösung von kohlensaurem Ammonium (5 g auf 1 l), wäscht sie alsdann sorgfältig aus und siedet sie noch feucht in einem Beizbade, das für jedes Wollmuster 10 ccm einer 8,0 g Kaliumbichromat und 2,0 g englische Schwefelsäure im Liter enthaltenden Lösung zugesetzt bekommt. In dieses Beizbad werden alle Muster gleichzeitig gelegt; man erwärmt langsam über freiem Feuer oder besser in einem Glycerinbade bis zum Kochen und setzt das Kochen eine halbe Stunde lang fort. Die Muster bleiben vor Licht geschützt in dem Beizbade liegen, bis dasselbe erkaltet ist, werden hierauf gespült und ohne zu trocknen ausgefärbt.

Von jedem zu untersuchenden und ebenso von dem zum Vergleiche dienenden Farbmateriel stellt man eine helle und eine dunklere Ausfärbung her und verwendet für jedes Wollmuster (5 g) 10 ccm und 20 ccm der in der beschriebenen Weise bereiteten Lösungen. Man verdünnt die abgemessenen Farbstofflösungen mit der erforderlichen Menge Wasser in einem Porzellankochbecher, legt das angesottene Wollmuster ein, erwärmt in einem Glycerinbade langsam bis zum Kochen und unterhält das Kochen eine halbe Stunde lang. Nachdem die aus dem Farbbade genommenen Muster erkaltet sind, werden dieselben gewaschen, an der Luft getrocknet und miteinander verglichen.

Wenn man den Werth eines Blauholzextraktes im Vergleiche zu dem eines guten Extraktes durch Zahlen ausdrücken will, so färbt man zehn Wollmuster von 5 g mit solchen Mengen der Lösung eines mustergültigen Extraktes, welche in einer arithmetischen Reihe abnehmen, also in dem vorliegenden Falle:

2—4—6—8—10—12—14—16—18—20 ccm

und bestimmt unter diesen Mustern dasjenige, welches mit dem Farbenton des mit 20 ccm der zu untersuchenden Extraktlösung gefärbten Musters übereinstimmt.

Zur gleichzeitigen Erkennung der Färbekraft und des Oxydationsstadiums eines Blauholzextraktes empfiehlt J. Zubelen[1]) ein Verfahren, welches auf der Anwendung oxydirender und nicht oxydirender Beizen beruht. Voraussetzung für die Erzielung guter Resultate sind die Möglichkeit der Mitbenützung eines ausschliesslich aus Hämatoxylin bestehenden Typs, eine gewisse Uebung in der Durchführung der Färbeprocedur und Sicherheit in der Beurtheilung der Resultate.

[1]) Bull. Soc. Ind. Mulh. **1898**, 257.

Man verwendet Lösungen, welche 5 g Extrakt von 30° Bé. in 1 l destillirtem Wasser enthalten und im Uebrigen folgende Beschaffenheit zeigen:

1. Typ. 30-gradiger Extrakt aus einem guten Holz und den Farbstoff noch vollständig in Form von Hämatoxylin enthaltend.

2. Extrakt von 30° Bé., beinah ausschliesslich aus Hämateïn bestehend.

3. Extrakt von 30° Bé., zur Hälfte aus Hämatoxylin und zur Hälfte aus Hämateïn zusammengesetzt.

4. Extrakt von 30° Bé., wie 1, aber mit 20% Gerbstoff (Sumach) koupirt.

5. Extrakt von 30° Bé., wie 1 und mit ½% Calciumkarbonat vermischt.

Versuch A. Die zum Färben verwendete Wolle (100 g) wird gebeizt mit:

3 g Kaliumbichromat
5 - Weinsäure.

Die Wolle behält dann noch oxydirenden Charakter und giebt bei der Färbung eine mittlere Nüance. Man färbt mit 40 ccm der Extraktlösungen, entsprechend 7% Extrakt von 30° Bé. auf das Wollgewicht bezogen, verdünnt mit 400 ccm destillirtem Wasser, während 1½ Stunden auf dem Wasserbad.

Die Färbungen zeigen folgendes Aussehen:

1. Mit Typ 1. Die charakteristische bläuliche Nüance des Hämatoxylins;

2. ist viel dunkler als 1, nähert sich dem Schwarz;

3. liegt zwischen 1 und 2;

4. ist schwächer als 2, 3 und 1 (dieselbe Erscheinung würde auftreten bei einem nicht oxydirten Extrakt, der mit andern, ähnlichen Substanzen vermischt ist);

5. ist dunkler als der Typ in Folge der oxydirenden Wirkung des Kalkes.

Diese Proben zeigen somit, dass die oxydirten Extrakte dunklere Färbungen liefern als die reinen Extrakte und die letzteren dunklere als die koupirte Waare.

Versuch B. Die Wolle (100 g) wird kochend und in möglichst koncentrirtem Bad während zwei Stunden angesotten mit:

10 g Alaun
2,5 - Kaliumbichromat
2,5 - Kupfervitriol
2,5 - Weinsäure

gut gewaschen und gefärbt wie vorhin mit dem Unterschied, dass man nur 3% Campecheextrakt (vom Wollgewicht) anwendet.

Die Färbungen bieten folgendes Aussehen:

1. Die reine Hämatoxylinfärbung ist die beste;

2, 3 und 5 sind heller als 1;

4 ist immer schwächer als 1.

Wünscht man einen nicht oxydirten Extrakt, so wird man einen solchen wählen, der nach den Versuchsresultaten von A und B sich dem Typ am nächsten zeigt.

Will man jedoch einen oxydirten Extrakt, so giebt man demjenigen den Vorzug, der nach A die dunkelste Färbung lieferte.

Versuch C. Man verwendet Baumwollstränge von ca. 8 g Gewicht und färbt:

No. 1 wie No. 1 bei A und B;
- 2 - - 2 - - - -;
- 3 - - 2, koupirt mit 20% Wasser;
- 4 - - 4 bei A und B;
- 5 - - 4 (plus dem Quantum Calciumkarbonat, um das Tannin zu neutralisiren);
- 6 - - 5 von A und B.

Die Baumwolle muss vorher in kochendem Wasser gut gewaschen werden. Dann gelangt sie in die Campechelösung von

300 ccm destillirtem Wasser und
100 - Extraktlösung (wie oben angegeben);

man erwärmt auf 60—70° C., geht mit den Strängen ein, belässt sie 1—2 Stunden im Bade, indem man allmählich erkalten lässt, ringt aus und bringt während 4—5 Minuten auf ein Kupfervitriolbad (3% vom Gewicht der Baumwolle).

No. 1 zeigt die graue Nüance des reinen Hämatoxylins;
- 2 ist dunkler als 1;
- 3 ist noch ziemlich dunkelgrau;
- 4 ist sehr mager (Campeche zieht schlecht auf Baumwolle in Gegenwart saurer Gerbstoffe);
- 5 dunkler als 4, weil das Tannin vorher neutralisirt wurde, aber der Koupage wegen dem Typ zurückstehend;
- 6 ist am dunkelsten, dunkler als der Typ, aber heller als 2 und 3.

Extrakte, welche mit Gerbstoffen gemischt sind, lassen sich auch an ihrer röthlichgrauen Nüance erkennen.

Durch Vergleichung der Resultate dieser drei Versuchsserien wird man immer im Stande sein, ein fragliches Produkt beurtheilen zu können.

Um den Preis der Blauholzextrakte zn vermindern, werden denselben nach Brühl[1]) Melasse, Dextrin, Quebrachoextrakt, Kastanienextrakt, Sumachextrakt, Quercitronextrakt, Glaubersalz und sonst noch alle erdenklichen Drogen beigemischt und zwar bei Primasorten oft nicht unter 20%, bei Sekunda bis zu 40%, bei Tertia, besonders bei dem sogen. Façon Sanford, bis zu 70%! Mit den Tertiasorten werden namentlich Japan und China erfreut. Nach Brühl hatten Extrakte, welche im Preise der amerikanischen Dye Wood und Sanford von europäischen Fabriken offerirt wurden, um 20—30% weniger Farbwerth als die amerikanischen.

Bei den europäischen Produkten fand Brühl stets Melassenverfälschung, selten unter 15%, nebenbei in verschiedenen Mengen Kastanien-, Quebracho- und Quercitronenextrakt, öfter noch Glaubersalz. Eine derartige Verfälschung mit Melasse (oder Dextrin) kann man nach Schweissinger[2]) durch vollkommene Ausfällung der Lösung des Extraktes mit Bleiessig und Prüfen des Filtrats mit Fehling'scher Lösung oder im Polarisationsapparate leicht nachweisen, indem reines Blauholzextrakt (sowohl flüssiges als festes) gar keine polarisirenden oder die Fehling'sche Lösung reducirenden Substanzen besitzt.

Zum Nachweis von Kastanienextrakt zieht Houzeau[3]) 1 g oder 0,1 g des vorher bei 100° getrockneten Extraktes mit Aether aus und bestimmt das Gewicht der hierin löslichen Substanz. Der in Aether unlösliche Rückstand wird hierauf bis zur Erschöpfung mit absolutem Alkohol ausgezogen und das Gewicht der von diesem aufgelösten Stoffe ebenfalls bestimmt. Die Vergleichung dieser Gewichte mit denjenigen, welche die Untersuchung eines guten, unverfälschten Blauholzextraktes ergab, lässt erkennen, ob eine Verfälschung stattgefunden hat; z. B. 100 Th. Extrakt gaben:

	In Aether lösliche Stoffe.	In Alkohol lösliche Stoffe.
Echtes Extrakt	87,1	14,3
Verdächtiges Extrakt	76,9	19,5

Da nämlich Kastanienextrakt in Aether fast unlöslich, dagegen bedeutend löslich in absolutem Alkohol ist, so muss man natürlich in einem verdächtigen Extrakt mehr in Alkohol und weniger in Aether lösliche Stoffe finden als in einem echten Extrakt. Zur Ergänzung kann man noch folgenden Versuch anstellen. Die in Alkohol und Aether löslichen Stoffe beider obiger Extrakte müssen in gleichem Gewichte eine gleiche Fläche Kattun in gleicher Weise färben, wenn sie dieselbe

[1]) Chem.-Ztg. **1890**, 767.
[2]) Ind. Bl. **1887**, 337.
[3]) Dingl. **190**, 242.

Zusammensetzung haben: die Färbung muss dagegen eine verschiedene sein, wenn sie nicht dieselben Bestandtheile in denselben Mengenverhältnissen enthalten. Man wird in unserem Falle also finden, dass die Aetherextrakte beim Probefärben sich gleich, die Alkoholextrakte aber ganz verschieden verhalten.

Die Liste der Verfälschungen des Blauholzextraktes ist hiermit noch nicht erschöpft, auch Sand, Thon, Erde, Sägespäne, ausgezogene Gerberlohe u. s. w. müssen nicht selten zur „Verbesserung" dieses vielangewendeten Extraktes herhalten.

Verfälschungen des Blauholzextraktes mit Leim, Zuckernebenprodukten (Melasse) und Kastanienextrakt lassen sich nach E. Donath[1]) folgendermaassen nachweisen.

Es wird zunächst Wasser, Stickstoff und Asche bestimmt. Dann wird eine wässerige Lösung des fraglichen Extraktes bei gelinder Wärme durch Digeriren mit allmählich zugefügtem grobgepulvertem Spodium entfärbt und filtrirt. Schon die verhältnissmässig bedeutend grössere Schwierigkeit der Entfärbung[2]), welche sich insbesondere durch einen Parallelversuch mit unverfälschtem Extrakt beurtheilen lässt, wird einen Fingerzeig zur weiteren Beurtheilung geben. Wenn nun weiter auch das nahezu farblose Filtrat unmittelbar mit Fehling'scher Lösung erhitzt einen beträchtlichen Niederschlag von Kupferoxydul giebt, so ist die Verfälschung mit Kastanienextrakt nahezu zweifellos.

Ein weiterer Versuch, die Prüfung des Verhaltens der ursprünglichen, filtrirten (jedoch nicht mit Knochenkohle entfärbten) Extraktlösung gegen eine Leimlösung, wodurch für sich allein Blauholzextrakt und Kastanienextrakt sich wesentlich unterscheiden, wird nur dann noch entscheidender ausfallen, wenn die Menge des Kastanienextraktes eine grössere ist, bezw. mindestens über 7 % beträgt. Giebt die mit Knochenkohle entfärbte und filtrirte Extraktlösung jedoch unmittelbar mit Fehling'scher Lösung keinen oder nur einen äusserst geringen Niederschlag (bekanntlich enthalten Melassen, namentlich ältere, häufig geringe Mengen Invertzucker), wohl aber nach der nun vorzunehmenden Inversion mit verdünnter Salzsäure reichliche Kupferoxydulausscheidung, so ist die Verfälschung mit Zuckernebenprodukten evident. Treten die angegebenen Erscheinungen nicht ein, ist aber der Stickstoffgehalt beträchtlich grösser als 1 %, so ist eine Verfälschung mit Leim wahrscheinlich. Ein Zusatz von Leim von über 8 % lässt sich in diesem Falle dann mit grösserer Sicherheit, aber keineswegs völlig zweifellos auf folgende Art

---

[1]) Chem.-Ztg. 1894, 277.

[2]) Die Entfärbung der Kastanienholzextraktlösungen mit Knochenkohle gelingt viel schwieriger als die der reinen Blauholzextraktlösungen.

nachweisen: 3 — 4 g des pulverisirten Extraktes werden 2—3 mal mit starkem Weingeist von ca. 93 % bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen, der Rückstand dann in warmem Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von Bleizuckerlösung gefällt. Der entstandene blaue Niederschlag wird nun abfiltrirt und im Filtrat der Ueberschuss des basischen Bleiacetats mit kohlensaurem Natrium vollständig als Bleikarbonat entfernt. Filtrirt man letzteres ab und fügt zum Filtrate Tanninlösung, so entsteht, falls Leim im Extrakte vorhandeu war, nun ein Niederschlag oder eine deutliche Trübung.

Donath fand in einem frisch bereiteten, im Vakuum getrockneten Extrakt 0,81 % Stickstoff und 1,33 % Asche. Käufliche unverfälschte Extrakte ergaben:

	I. (Deutsches Fabrikat) Proc.	II. (Belgisches Fabrikat) Proc.	
Wasser	8,26	11,34	
Stickstoff	0,78	0,58	bezogen
Asche	6,39	4,99	auf Trockensubstanz.

Die Asche dieser beiden Extrakte enthielt beträchtliche Mengen an Alkalien und besonders viel Chloride und Phosphate (bis zu 7,81 % Cl und 2,12 % P_2O_5).

Der bedeutend höhere Aschengehalt der käuflichen Extrakte gegenüber dem reinen Extrakt lässt den Schluss zu, dass derselbe durch die sog. Fermentation des geraspelten Blauholzes, bevor dasselbe zur Extrakterzeugung verwendet wird, veranlasst wird. (Diese besteht bekanntlich vorzugsweise in einem zeitweiligen Besprengen desselben mit gefaultem Harn.)

Als aus Blauholz oder Blauholzextrakt gewonnene Präparate erwähnen wir hier kurz:

Das Hematine, kommt von Lyon in den Handel, hat nach E. Dollfuss[1]) fast die analogen Eigenschaften wie das von Erdmann[2]) zuerst dargestellte Hämateïn und wird vermuthlich durch Extraktion des fermentirten Holzes mit Aether gewonnen.

Indigoersatz, Noir reduit, sind violettblaue, in der Färbereitechnik jetzt vielfach angewandte Flüssigkeiten, welche aus Blauholzextrakt mit Hilfe von Kaliumbichromat und saurem schwefligsaurem Natrium hergestellt werden. Nach v. Cochenhausen[3]) dürften sie aus der Bisulfitverbindung eines Oxydationsproduktes des Hämatoxylins und einem

[1]) Dingl. **237**, 464.
[2]) J. pr. Ch. **26**, 205.
[3]) Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 206.

Chromoxydsalz bestehen. Einige Präparate scheinen auch in der Weise dargestellt zu sein, dass der Chromfarblack, welcher durch Behandeln von Blauholzextrakt mit Kaliumbichromat erhalten wird, in Salzsäure oder Oxalsäure aufgelöst worden ist.

Direktschwarz, Kaiserschwarz oder Nigrosaline ist nach Breinl[1]) eine Mischung von Blauholzextrakt mit Eisenvitriol und Kupfervitriol, welche in dunkelgefärbten Broten oder als dunkelbraunes, an der Luft zusammenbackendes Pulver in den Handel kommt oder eine schwarze teigartige Masse, welche durch Fällen einer Blauholzabkochung mit einer Lösung von Eisenvitriol und Kupfervitriol erhalten wird. Die in der ersten Form in den Handel kommenden Präparate bestehen aus 2 — 6 Th. Blauholzextrakt, 2 Th. Eisenvitriol und 1 Th. Kupfervitriol. Da die von verschiedenen Fabrikanten gelieferten Waaren nach v. Cochenhausen[2]) nie eine gleiche Zusammensetzung haben, so erhält man bei Verwendung derselben Menge Farbstoff niemals denselben Farbenton. Dieselben fallen grünlich aus, wenn der Kupfervitriol vorwiegt, und erscheinen röthlich oder violett, wenn viel Eisenvitriol zugegen ist. Man kann daher durch Aenderung der Mengen dieser beiden Stoffe alle möglichen schwarzen Farbentöne erzeugen.

Ein unter dem Namen Direktschwarz für Baumwolle in den Handel kommendes Präparat bildet eine braune, dickflüssige Masse und besteht nach v. Cochenhausen aus etwa 50 % Wasser, 45 % einer in Alkohol und Aether löslichen Substanz (Hämatoxylin und Hämateïn) und 3,5—7 % Kupfervitriol.

Neudruckschwarz SS, NR, NRG (Leonhardt)[3]) sind Blauholzextrakte, die stark nach Essigsäure riechen und ohne Zusatz von essigsaurem Chrom, aber mit Natriumchlorat gemischt, direkt zum Baumwolldruck verwendet werden können.

Allgemeines über Werthbestimmung der Farbholzextrakte.

Die Benutzung von flüssigen oder festen Farbholzextrakten in Färbereien und Druckereien[4]) nimmt jährlich zu und verdrängt, Dank auch der augenblicklichen starken Verfälschung der geraspelten Hölzer, immer mehr die an Ort und Stelle bereiteten Farbholzabkochungen. Trotz der zu bezahlenden Kosten der Extraktfabrikation spart man bei Benutzung von Farbholzextrakten, die immer billiger werden, dennoch beträchtlich an Frachtkosten. Für den Drucker, welcher stets mit kon-

[1]) Dingl. **268**, 487.
[2]) l. c. S. 207.
[3]) Rev. génér. Mat. Col. **1898**, 459.
[4]) Vergl. v. Cochenhausen l. c. S. 188.

centrirten Brühen zu arbeiten hat, ist es vortheilhafter, Extrakte anzuwenden, welche durch Auflösen leicht in koncentrirte Brühen umzuwandeln sind. Ebenso ist es für den Färber in manchen Fällen fast geboten, Extrakte anzuwenden, wo nämlich die Farbflotten eine Koncentration erfordern, welche beim gewöhnlichen Auskochen nur mit Materialverschwendung zu erzielen ist. Umgekehrt giebt es auch Fälle, wo man die Hölzer nicht durch Extrakte ersetzen kann. So geben beim Färben der Wolle die Holzabkochungen im Allgemeinen reinere und bessere Farben, als die Auflösungen von Extrakten. Auch geben Farbholzabkochungen, besonders von Blauholz, luftechtere Farben als Extrakte. Für manche Zwecke, z. B. für Aufsatzblau auf Baumwolle (als Nachahmung von Küpenblau) kann eine frisch bereitete Blauholzabkochnng durch Extrakt nicht ersetzt werden. Im Allgemeinen aber ist in der Baumwollfärberei bei Blauholz, Gelbholz und Quercitron die Anwendung des Extraktes vortheilhafter als die der Späne.

Schädlich wirken oft beim Färbeprocesse Harztheilchen, welche in die Extrakte vom ausgekochten Holze — zum Unterschiede der gewöhnlichen Farbholzabkochungen — übergehen und auf den gefärbten Stoffen kleine dunkle Punkte verursachen[1]).

Schreiner[2]) stellt für die Beurtheilung des Werthes eines Farbholzextraktes, speciell des Blauholzextraktes, um den es sich in den meisten Fällen handeln wird, folgende Prüfungspunkte auf: 1. Gehalt an Farbstoffen, 2. Zusatz von fremden Gerb- und Farbstoffen, 3. Zusatz von Beschwerungsmitteln, 4. Fermentation und Reaktion (über letzteren Punkt ist bereits auf S. 998 berichtet worden).

Bei der grossen Aehnlichkeit des Verhaltens der Farbstoffe der Farbhölzer (speciell von Hämatoxylin und Hämateïn) mit Gerbstoffen übertrug Schreiner die von Weiss veröffentlichte sog. „Wiener gewichtsanalytische Gerbstoffbestimmungs-Methode“ (siehe Abschnitt „Gerbstoffe“ III, 568) auf die Bestimmung der Farbholzextrakte. 50 g gemahlenes Farbholz werden in einem besonders konstruirten, sehr praktischen Extraktionsapparate vollständig ausgelaugt, die Lösung auf 1 l verdünnt, filtrirt und ein Theil derselben durch Hautpulver in einen besonderen Filtrirapparat[3]) mit den nöthigen Vorsichtsmaassregeln laufen gelassen. Das Hautpulver muss zu diesem Zwecke von ganz reiner Qualität und wolliger Form sein. Das Filtrat ist bei regelrechtem Verlaufe der Operation absolut farblos und bleibt es auch nach Zusatz von Ammoniak, da es nur noch diejenigen Substanzen enthält, welche weder

[1]) v. Cochenhausen l. c. S. 186.
[2]) Chem.-Ztg. 1890, 961.
[3]) Zeitschr. angew. Cem. 1888, 717.

färbende, noch gerbende Eigenschaften besitzen. Alsdann werden von diesem Filtrate und ebenso von der Originallösung je 100 ccm auf dem Wasserbade eingedampft und im Luftbade bei 100° bis zum konstanten Gewichte getrocknet. Die Gewichtsdifferenz zwischen beiden entspricht dem Gehalt an Farbstoffen.

Bei Extrakten stellt man eine Lösung dar, welche ca. 10 g Trockensubstanz in 1 l enthält. Nachdem man bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Marke aufgefüllt, erwärmt man im Wasserbade auf 50° C., filtrirt, wenn nöthig unter Zusatz von Kaolin, und verfährt mit dieser klaren Lösung wie oben. Ferner trocknet man 1—2 g Extrakt in einem Platingefässe bei 100° C. zur Wasserbestimmung und verascht nachher zur Ermittlung der mineralischen Bestandtheile.

Aus der Differenz zwischen Trockensubstanz und der Summe der Farbstoffe und Nichtfarbstoffe, also des Löslichen, berechnet sich der Gehalt an unlöslichen Substanzen. Der Gehalt an mineralischen Substanzen wird von dem Gehalt an Nichtfarbstoffen in Abzug gebracht. (Der Fall, dass sich im „Unlöslichen" mineralische Bestandtheile als mechanische Verunreinigung finden, ist äusserst selten und dann in die Augen fallend!)

Schreiner theilt folgende Analysenbeispiele mit:

Frisches Blauholz

	I.	II.	III.	IV.	
				Frisch	Fermentirt
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Farbstoffe	12,06	10,56	8,16	9,70	9,26
Nichtfarbstoffe	2,22	1,72	1,04	2,05	1,10
Wasser	10,86	12,80	10,80	10,02	16,00

Extrakte: flüssig, 30° Bé.

				Fest	
	I.	II.	III.	IV.	V.
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Farbstoffe	52,52	41,39	33,52	79,77	54,36
Nichtfarbstoffe	6,06	11,91	14,39	9,08	18,14
Unlösliches bei 50° C.	0,45	2,87	6,99	1,05	9,20
Asche	0,14	1,81	3,47	0,22	6,04
Wasser	40,83	42,02	41,63	9,88	12,26

Die angeführten Extrakt-Analysen sind aus extremen Fällen zusammengestellt: No. I ist ein normaler Extrakt aus gutem Holze, ebenso No. IV, No. II enthält ca. 20%, No. III ca. 10% Zusatz eines starken kalkhaltigen Extraktivstoffes (Syrup) und No. V enthält Zusätze von Extraktivstoffen und Salzen (Natriumsulfat).

Ein Blick auf die angeführten Beispiele der Farbhölzer genügt zur Erkenntniss der Bedeutung der Analyse beim Einkaufe des Farbholzes, zumal wenn man weiss, dass No. I—III Hölzer gleicher Marke sind! Leider ist der Extraktfabrikant nur zu selten in der Lage, sich im Voraus ein richtiges Durchschnittsmuster des Holzes verschaffen zu können. Auch der Gehalt an Nichtfarbstoffen ist, speciell für die Wollfärberei, von wesentlicher Bedeutung, da mit dem Wachsen derselben eine leichtere und gründlichere Fermentation in direktem Zusammenhange steht. Diese Substanzen sind es, welche unter theilweiser Bildung flüchtiger Produkte den Fermentationsprocess bedingen und durch ihre Thätigkeit den Blauholzfarbstoff an die Oberfläche der Holztheilchen bringen, wo er Gelegenheit findet, sich mit Sauerstoff zu verbinden.

Bei dieser neuen Methode von Schreiner bleibt nur ein Uebelstand, dass man nämlich nicht Farbstoffe und etwa vorhandene Gerbstoffe getrennt nebeneinander bestimmen kann. Doch verliert dieser Nachtheil wesentlich an Bedeutung durch den Umstand, dass man da, wo solche gerbstoffhaltigen Farbstoffextrakte überhaupt Anwendung finden können, nämlich in der Baumwollschwarzfärberei, den Farbstoff kaum als minderwerthig betrachten darf, vorausgesetzt, dass der Preis des Produktes damit in Einklang steht.

Orseilleprăparate. Rohmaterial sind verschiedene, unter dem gemeinschaftlichen Namen „Kraut-Orseille“ bekannte Flechtenarten, vorzugsweise Lecanora und Rocella tinctoria, deren beste Sorten von Angola, Ceylon, Madagascar, Mozambique und Sansibar kommen. Die mit mineralischen Stoffen stark verunreinigte „Erd-Orseille“ dient hauptsächlich zur Herstellung von Lackmus. Der wichtigste Bestandtheil dieser Flechten, das farbstoffbildende Orcin, welches ein erst während der chemischen Behandlung der Flechten aus den Flechtensäuren entstehendes Zersetzungsprodukt derselben ist, verwandelt sich unter der Einwirkung von Ammoniak (faulem Harn und dgl.) und Luft in Orceïn, einen prächtig rothen, krystallinischen Farbstoff. Ausserdem entstehen noch nach Zulkowski und Peters[1]) ein gelber, krystallinischer und ein amorpher, lackmusartiger, vielleicht mit Lackmus identischer Farbstoff[2]). Die Lösungen des reinen Orceïns in Weingeist, Essigsäure und Aceton zeigen prächtige Karminfarbe und werden durch

[1]) Monatsh. Ch. **1890**, 227.

[2]) Setzt man die gemahlenen Flechten nicht nur mit Ammoniak, sondern auch noch mit Potasche vermischt der Luft aus, so entsteht ein sauerstoffreicherer Farbstoff als das Orceïn, mit schwach saurem Charakter (das Azolitmin) und das bei Gegenwart des Alkalis entstandene Zersetzungsprodukt der Flechten ist dann nicht mehr violett, sondern blau.

Zusatz von Ammoniak und fixen Alkalien prachtvoll blauviolett. Reines Orceïn hat die 150- bis 200-fache Färbekraft des Orseilleextraktes.

Das Orcin färbt sich mit Clorkalklösung tief violett und in alkalischer Lösung, mit etwas Chloroform erwärmt, giebt es eine purpurrothe, nach dem Verdünnen mit Wasser stark grünlichgelb fluorescirende Flüssigkeit (Natriumsalz des Homofluoresceïns)[1]). Diese empfindliche Reaktion benutzt man zur Erkennung von orcinhaltenden (also für die Orseille- oder Lackmusfabrikation geeigneten) Flechten, indem man ein Stückchen der Flechte kurze Zeit mit verdünnter Kalilauge kocht, die klare Flüssigkeit abgiesst und sie nach Zusatz von einem Tropfen Chloroform zehn Minuten im Wasserbade erwärmt, worauf man mit Wasser verdünnt. Enthielt die Flechte Orcin oder orcingebende Stoffe, so ist die grünlichgelbe Fluorescenz deutlich wahrzunehmen[2]).

Den Gehalt der Flechten an farbstoffgebenden Flechtensäuren, welcher etwa zwischen 2 und 12% variirt, bestimmt man nach Stenhouse[3]), indem man die Flechte (100 g) mit Kalkmilch rasch[4]) auszieht, mit Essigsäure den filtrirten Auszug fällt, den Niederschlag auf einem gewogenen Filter sammelt, ihn bei gewöhnlicher Temperatur trocknet und wägt. Da diese Methode zwar gut, aber langwierig ist, verfährt man rascher wie folgt:

100 g in sehr kleine Stückchen zerschnittene Flechten werden durch zweimalige Maceration mit einer verdünnten Lösung von Aetznatron erschöpft und dem Filtrate aus einer Bürette eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron von bekanntem Gehalte zugesetzt. In dem Augenblicke, wo letztere Lösung in den alkalischen Flechtenauszug einfliesst, tritt eine blutrothe Färbung ein, welche 1 oder 2 Minuten später verschwindet, worauf die Flüssigkeit eine tiefgelbe Farbe zeigt. Hierauf setzt man von Neuem Bleichflüssigkeit hinzu und wiederholt dies unter sorgfältigem Umrühren so lange, als ein weiterer Zusatz noch eine rothe Färbung hervorbringt (also noch unoxydirte Farbstoff gebende Substanz anzeigt).

Die Orseillepräparate (s. u.) oder Orceïnfarbstoffe finden noch vielfache Anwendung zum Violettfärben (ohne Beize) von Wolle und Seide (niemals von vegetabilischen Fasern) und zu Braun und Modefarben auf Wolle (weniger auf Seide). Verschiedene Theerfarbstoffe haben die Orseillepräparate theilweise verdrängt.

[1]) Schwarz, Ber. **18**, 543.

[2]) v. Cochenhausen, Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 230.

[3]) J. pr. Ch. **45**, 180; Ann. **68**, 55; Pharm. Centralbl. **1848**, 316.

[4]) Nimmt die Behandlung mit Kalkmilch längere Zeit (über eine viertel bis halbe Stunde) in Anspruch, so geht ein Theil der Flechtensäuren in Orcin über und entgeht so der Fällung mit Essigsäure.

Man unterscheidet im Handel: Orseille in Teig, Orseilleextrakt, französischer Purpur und Persio als Hauptorseillepräparate.

Am einfachsten ist die Bereitung von Orseille in Teig, auch kurzweg Orseille genannt, zu welchem Zwecke die zerkleinerten Flechten mit einer Lösung von Ammoniak einige Wochen bei Luftzutritt unter Umrühren behandelt werden. Bei kurzer Dauer des Processes erhält man eine mehr rothe, im anderen Falle eine mehr violette Orseille. Man unterscheidet „Kraut-Orseille" und die geringere „Erd-Orseille."

Orseilleextrakt. Orseille in Teig enthält gemäss seiner Bereitungsweise holzige Flechtentheile, unzersetzte Flechtensäure und Mineralbestandtheile neben dem Orceïn als für gewisse Anwendungen in der Färberei unbequeme Verunreinigungen. Deshalb bringt man die Flechtensäuren durch Behandeln mit Kalkmilch[1]) in Lösung und setzt die klare Lösung entweder direkt mit Ammoniak der Luft aus oder man fällt aus ihr zuerst die Flechtensäuren mit Salzsäure oder Schwefelsäure, welche in diesem gereinigten Zustande alsdann in Ammoniak gelöst der Luft ausgesetzt werden. Je nach dieser verschiedenen Behandlung und den hiermit wechselnden Koncentrations- und Reinheitsgraden heissen die gewonnenen Extrakte Orseilleextrakt einfach, doppelt, koncentrirt oder Orseillekarmin.

Französischer Purpur (Orseilleviolett) wird nach Spence und Guinon[2]) auf folgende Weise erhalten. Man zieht zunächst die Flechtensäure wie gewöhnlich mit Kalkmilch aus, fällt sie mit einer Säure, löst in Ammoniak und setzt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aus, wobei man aber nicht bis zur violetten, sondern nur bis zur kirschrothen Färbung stehen lässt. Alsdann erhitzt man einige Zeit zum Sieden und stellt die Flüssigkeit in 5 — 6 cm hohen Schichten in grossen flachen Schalen bei 70—75° so lange hin, bis sie purpurviolett geworden ist. Aus dieser Lösung fällt man den festen Farbstoff durch Schwefelsäure oder Chlorcalciumlösung. Im letzteren Falle bildet sich ein in Wasser unlöslicher Kalklack, der, wenn er zum Färben verwendet werden soll, in Wasser vertheilt durch kohlensaures Ammoniak oder durch Zersetzen mit Oxalsäure oder Schwefelsäure und darauf folgenden Zusatz von Ammoniak löslich gemacht wird.

Persio (rother Indigo, Cudbear) ist wie der französische Purpur eine trockene Masse, weche durch Eintrocknen von Orseilleextrakt oder von Kraut- und Erdorseille erhalten wird. Im Handel kommt Persio 0, I, II, extra, fein, violett, rothviolett, blauviolett, roth vor[3]). Ein sehr farbstoffreiches Produkt wird Orchelline genannt.

[1]) Jahresber. d. chem. Techn. **1859**, 490.

[2]) Ibidem **1859**, 492.

[3]) v. Cochenhausen, Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 233.

Orseillekarmin und Orseillepurpur enthalten die Orseillefarbstoffe im Zustande grosser Reinheit.

Wie oben schon erwähnt, findet sich eine blauviolette und rothe Orseille im Handel, deren verschiedene Farbentöne von der Dauer der Einwirkung von Ammoniak und Luft bedingt werden.

Versetzt man erstere mit einer kleinen Menge von Ferricyankalium, so erhält sie alle Eigenschaften der rothen Orseille. Die unter dem Namen „französischer Purpur“ bekannte purpurviolette Orseillefarbe unterscheidet sich von Orseille dadurch, dass letztere durch Salz- oder Schwefelsäure roth gefärbt wird, während der violette Farbeton des französischen Purpurs selbst durch ziemlich starke Salz- oder Schwefelsäure nur wenig ins Röthliche gezogen wird. Wird dagegen französischer Purpur in mässig starker Natronlauge gelöst und diese prachtvoll violette Lösung mit Salzsäure übersättigt, so wird sie roth.

Französischer Purpur und Anilinviolett unterscheiden sich dadurch, dass der erstere durch ziemlich starke Salzsäure nur etwas mehr ins Rothe gezogen, nach vorheriger Behandlung mit Natronlauge aber entschieden roth wird, während das Anilinviolett sich mit Salzsäure um so reiner blau färbt, je stärker die Säure ist[1]).

Die Güte der Orseillepräparate kann man einzig und allein durch Probefärben ermitteln. Man löst 1 g Orseillepräparat in $^1/_2$ Liter Wasser, bringt in das Bad ein gewogenes oder gemessenes Wollstück und erhitzt $^1/_2$ Stunde zum Sieden. Die gewaschene und getrocknete Probe wird mit einer aus einer guten Orseillesorte erhaltenen verglichen.

Genauer ist die von v. Cochenhausen[2]) angegebene Methode. Man löst 5 g der zu untersuchenden Orseille oder des Orseillepräparates in 1 Liter Wasser und verwendet 50 ccm dieser Lösung zum Färben von je 1 g Wolle. Dem Farbbade setzt man 10 % (vom Gewichte der Wolle) Alaun oder 10 % Alaun und 2 % Weinstein zu. Man kann den Werth einer Orseille im Vergleich zu einem mustergültigen Präparate in Zahlen ausgedrückt annähernd ermitteln, wenn man das gefärbte Muster mit einer Skala von Mustern von 1 g vergleicht, welche mit

5 — 10 — 15 — 20 — 25 — 30 — 35 — 40 — 45 — 50 ccm

der Lösung von 5 g des mustergültigen Präparates in 1 Liter Wasser unter denselben Bedingungen gefärbt worden sind.

Zum Nachweis einer Verfälschung des Orseilleextraktes mit Blauholz- oder Rothholzextrakt werden nach Leeshing[3]) 50 Tropfen Extrakt mit ca. 100 ccm Wasser verdünnt; die Flüssigkeit

[1]) Mierzinski, „Die Erd-, Mineral- u. Lackfarben“, 1881, 354.
[2]) L. c. 234.
[3]) Dingl. 187, 142.

wird mit Essigsäure schwach angesäuert, hierauf 50 Tropfen Zinnchlorürlösung (1 : 2) hinzugesetzt und zum Sieden erhitzt. War die Orseillelösung rein, so findet sogleich fast vollständige Entfärbung statt, während man bei Zusatz von Blauholzextrakt eine blaugraue[1]), von Rothholzextrakt eine rothe Lösung erhält.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Fuchsin in Orseille und Persio hat Rawson[2]) eine sehr empfindliche Methode bekannt gegeben, welche gestattet, noch 1 Th. in 100 000 Th. Persio nachzuweisen. 1—2 g Persio (oder eine entsprechende Menge Orseilleflüssigkeit) werden mit 50 ccm Alkohol gekocht, mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit 15—20 ccm einer starken Lösung von basischem Bleiacetat (spec. Gewicht 1,25) und dann nach vorhergehendem Umrühren mit einer gleichen Menge von starkem Ammoniak versetzt. Man filtrirt und wäscht den Niederschlag, falls man das Fuchsin zugleich auch quantitativ bestimmen will, mit einer Mischung von 1 Th. Ammoniak, 5 Th. Alkohol und 10 Th. Wasser aus. Bei reinem Persio ist das Filtrat farblos, bei Gegenwart von Fuchsin farblos oder rosa je nach der Menge des zugesetzten Ammoniaks. Nun säuert man mit Essigsäure an, welche bei Gegenwart von Fuchsin die Flüssigkeit roth färbt.

Rawson benutzt ferner folgendes kolorimetrische Verfahren zur annähernden quantitativen Bestimmung des nachgewiesenen Fuchsins. Man bereitet sich eine mit Essigsäure versetzte reine Fuchsinlösung, die im Liter 0,01 g Fuchsin enthält. Die zu prüfende Lösung wird auf 250 ccm verdünnt und ein aliquoter Theil davon nach dem Verdünnen auf 100 ccm nesslerisirt. Von der typischen Fuchsinlösung lässt man aus einer Bürette so viel in eine zweite Nessler'sche Röhre fliessen, bis die Intensität der Färbung in beiden Röhren gleich ist.

Ein ähnliches, aber weniger empfindliches Verfahren zum Nachweis von Fuchsin hat Schweissinger[3]) angegeben. Es beruht darauf, dass Orseillefarbstoff durch Bleiessig in neutraler oder schwach alkalischer Lösung nach $^1/_2$ Stunde vollständig gefällt ist, während das Fuchsin gelöst bleibt und im Filtrate sich zu erkennen giebt. Man zieht etwa 0,25 g Orseille mit Spiritus aus, verdunstet im Wasserbade, löst den Rückstand in 50 ccm Wasser, fällt mit 10 ccm Bleiessig und filtrirt nach $^1/_2$ Stunde.

Kertész[4]) weist Fuchsin oder Säurefuchsin in Orseilleextrakt nach, indem er eine geringe Menge des Extraktes mit ziemlich viel

[1]) Die blaugraue bis graue Färbung tritt bei Gegenwart von mindestens 3—4 Proc. Blauholzextrakt ein.

[2]) Chem. N. 1888, 165.

[3]) Pharm. Centr. 1887, 95.

[4]) Dingl. 256, 281.

Wasser aufkocht und filtrirt und zwar so lange, bis die Lösung ganz klar ist. Von dieser Lösung wird ein Theil in einem Reagensglas gut mit Benzaldehyd (Bittermandelöl) gemischt und hierauf Zinnsalz und Salzsäure hinzugefügt. Nach tüchtigem Umschütteln und einigen Minuten Stehen scheidet sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die untere im Falle der Anwesenheit von Fuchsin fuchsinroth gefärbt erscheint, sonst aber farbos ist. Es lassen sich auf diese Weise noch 1 Th. Fuchsin S in 1000 Th. Orseillextrakt nachweisen.

Das Verfahren von Liebmann und Studer[1]) lässt zugleich auch ermitteln, ob die Verfälschung mit Fuchsin oder Fuchsin S (vgl. S. 882) bewirkt wurde. Man sättigt die erkaltete Lösung von 1 Th. Cudbear (Persio) in 100 Th. Wasser mit schwefliger Säure. Hierdurch werden die Orseillefarbstoffe grösstentheils gefällt, während die Fuchsine gelöst bleiben und auf Zusatz von Aceton eine Violettfärbung der Flüssigkeit verursachen. Wird nun bei gelungenem Nachweis von Fuchsinfarbstoff in der mit schwefliger Säure gesättigten und filtrirten Lösung Baumwolle, welche mit Gerbsäure und Brechweinstein gebeizt worden ist, gefärbt, so wird nur Fuchsin (nicht auch Fuchsin S) auf der Faser befestigt.

Breinl[2]) hat die Zuverlässigkeit des eben genannten Prüfungsverfahrens bestätigt und eine ausführliche Tabelle der Reaktionen von Orseille und der als Verfälschungsmittel derselben dienenden Theerfarbstoffe, mit salzsaurer Zinnchlorürlösung, Bleiessig (30° Bé.), Kochsalz, Natronlauge, koncentrirter Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure mitgetheilt[3]).

2. Gelbe Farben.

Quercitron. Die von der Oberhaut befreite, gemahlene Rinde der in Amerika heimischen, aber auch in Frankreich und Süddeutschland angepflanzten Färbereiche, welche in Form eines gelblichen oder rehfarbenen Pulvers im Handel vorkommt. Je feiner und je gelber das Pulver, desto geschätzter ist es. Der hellgelbe Farbstoff der Rinde, das Quercitrin, spaltet sich mit verdünnten Säuren in Isodulcit und Quercetin.

Die röthlichbraune Abkochung der Rinde ist nicht haltbar, darf also nur für den unmittelbaren Gebrauch hergestellt werden. Im Handel findet sich ein 10—20° B. starker Quercitronextrakt, der feste Eindampfungsrückstand dieses Extraktes, sowie die Produkte Flavin und

[1]) Jahresber. d. chem. Techn. **1886**, 456.

[2]) Mitth. technol. Gew. **1887**. 37; Zeitschr. f. angew. Chem. **1888**. 175.

[3]) Siehe 3. Band der „Untersuchungs-Methoden“ unter Special-Tabellen.

Quercetin. Im Flavin ist nach Ganswindt ein saures, im Quercetin ein basisches Farbstoffprincip anzunehmen. Zur Darstellung des bisher allein in Nord-Amerika fabricirten Flavins zieht man nach Soxhlet[1]) 1000 kg Rinde mit $2^1/_2$ cbm Wasser, das zum besseren Lösen des Quercitrins 5—7 % Krystallsoda oder der entsprechenden Menge Borax oder Ammoniak vom Gewichte der Rinde enthält, in geschlossenen Batterien aus, oder man verdünnt Quercitronextrakt entsprechend mit Wasser und behandelt ihn dann kochend mit alkalischen Körpern und erhitzt (welche Operation von wesentlichster Bedeutung für die Qualität des Produktes ist) mit einem verdünnten Gemisch von 2 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Salzsäure, welches zweckmässig bestimmte Antheile von metallischem Zinn in Lösung erhält, 1 Stunde zum Kochen. Man nimmt an, dass hierbei eine ziemlich glatte Spaltung des Quercitrins in Quercetin und Isodulcit stattfinde. Nach beendetem Kochen wird durch Filterpressen gedrückt und das Pressprodukt getrocknet. Die Ausbeute beträgt nur 4—10 % Flavin in sehr wechselnden Qualitäten. Gutes Flavin hat das etwa 12 — 18 fache Färbevermögen von Quercitronrinde und Quercitronextrakt, giebt dabei viel reinere Nüancen und enthält auch keinen Gerbstoff.

Auf gerade umgekehrtem Wege wird das „Quercetine industrielle“ hergestellt, nämlich durch Extrahiren der Rinde, resp. Versetzen des verdünnten Extraktes mit dem Gemisch von Schwefel- und Salzsäure und Fällen des Filtrates mit Alkalien. Ein noch stärker als Flavin und anders färbendes Produkt erhält man durch Behandeln desselben mit konc. Salpetersäure (von 36° Bé).

Quercitron ist einer der am häufigsten verwendeten gelben Farbstoffe, nicht nur weil es eine schöne Farbe liefert, sondern namentlich auch, weil sein Färbevermögen sehr stark (3 mal so stark wie das des Gelbholzes und 8 mal so stark wie das des Waus) ist.

Es findet Verwendung zum Schwarzfärben von Baumwolle und Seide mit Blauholz, auch zum Gelbfärben der (mit Thonerde oder Zinnoxyd gebeizten) Baumwolle. Für gelbe, Misch- und schwarze Farben auf Wolle wird fast ausschliesslich Flavin (nicht Quercitron) verwendet, obwohl auch hier vielfach Naphtolgelb S als Ersatz des Flavins dient.

Gute Quercitronrinde ist blassgelb. Neben dieser äusseren, schon einen gewissen Anhalt gewährenden Prüfung ermittelt man von Rinde oder Extrakt den Gehalt an Wasser und an Asche (Verfälschung mit Thon oder Sand). Der Extrakt wird mit Dextrin und Leim, das Flavin oft mit bis zu 25 % kalcinirtem Glaubersalz oder mit Kochsalz verfälscht und fühlt sich im letzteren Falle stets feucht an. Gutes Flavin

[1]) Chem. Zeitschr. **1890**, 1345.

darf sich nach Soxhlet (l. c.) nicht vollständig in kochendem Wasser lösen, die Lösung soll trübe und blass sein; bei Zusatz von schwefelsaurer Thonerde darf kein Präcipitat entstehen, die Farbe der Flüssigkeit muss sich aber sofort in ein lebhaftes Gelb verwandeln. Die wässerige Lösung des Flavins, in offenen Gefässen aufbewahrt, verliert binnen wenigen Tagen das ganze Färbevermögen.

Der Farbstoffgehalt der Rinde oder des Extraktes, sowie eine Verfälschung des letzteren mit Dextrin, Leim etc. oder der ersteren mit Gelbholz wird durch Probefärben[1]) ermittelt. Man siedet Wolle mit 1,5 % Zinnsalz und 3 % Oxalsäure an, wäscht und färbt je 1 g Wolle mit 20 ccm einer Lösung von 10 g Quercitronextrakt oder der entsprechenden Menge Quercitronrinde in 1000 ccm Wasser. Um den Farbstoffgehalt im Vergleich mit reinem Flavin oder einem guten Extrakte oder einer guten Rinde annähernd mit Zahlen auszudrücken, färbt man Proben Wollengarn von 1 g mit 1, 2, 3 ccm . . . 8, 9, 10 ccm . . , 18, 19, 20 ccm der in gleicher Weise dargestellten Lösungen der Vergleichsmaterialien.

Gelbholz. Das glänzend gelbe, sehr harte, gewöhnlich in Scheiten im Handel vorkommende Stammholz des Färbermaulbeerbaumes (morus tinctoria), welcher in Westindien, Brasilien, Mexico wächst. Die beste Sorte ist das Cuba-Gelbholz, eine sehr häufig im Handel vorkommende das Tampico-Gelbholz, ausserdem kennt man Brasilien-, Portorico- und Jamaica-Gelbholz. Das Gelbholz soll ein lebhaft citronengelbes, häufig von rothen Adern durchzogenes Gefüge haben. Es wird entweder gemahlen oder in Form von Spänen oder von Extrakt (Cubaextrakt) angewendet. Enthält die Kalkverbindung des an und für sich farblosen Morins und der Moringerbsäure (Maclurin; Pentaoxybenzophenon). Wegen des Gehaltes an letzterer wird es auch zum Schwarzfärben benutzt. Man muss das Gelbholz mit Dampf extrahiren und dem Färbebad etwas Gelatine[2]) zusetzen, weil beide Manipulationen einen günstigen Einfluss auf die Lebhaftigkeit und Schönheit der Farbe haben.

Unter dem Namen „Morin“ fabriciren J. Nowak Söhne und K. Benda in Smichow-Prag[3]) ein Produkt, das durch Auskochen von geraspeltem Gelbholz mit Wasser und 2 % Soda und Koncentration der Aösung auf 1,041 spec. Gewicht erhalten wird.

---

[1]) v. Cochenhausen in Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 259.

[2]) Dieselbe — etwa 5 Proc. des angewandten Gelbholzes — scheidet die Moringerbsäure aus, welche bei zu langem Kochen in der Flotte trübe und bräunliche Farben verursacht. Aus ganz ähnlichem Grunde reinigt man die Quercitronfarbflotte mit Leim oder Alaun.

[3]) D. R. P. 2552; Ber. 11, 1951.

Santiago-Neugelb E und ***K*** sind nach einem neuen Verfahren durch die Firma G. Eberle & Co. (Stuttgart) hergestellte Gelbholzpräparate. Die Marke E ist ganz oxydirt und eignet sich besonders für Wolle und für Baumwolle zum Färben in hellen Tönen; Marke K ist nur theilweise oxydirt und deshalb da zu empfehlen, wo oxydirende Beizen zur Wirkung kommen.

Unter der Bezeichnung Patentfustin sollen Kondensationsprodukte von Gelbholzextrakt und Diazokörpern Anwendung finden. Chromgebeizte Wolle wird dadurch gelbbraun gefärbt.

Zur Werthbestimmung des Farbstoffes des Holzes oder des Extraktes wird nach v. Cochenhausen[1]) Wolle mit 10 % Alaun ¾ Stunden lang angesotten und gewaschen; je 1 g Wolle wird mit 10 ccm einer Lösung von 10 g Gelbholzextrakt oder der Abkochung einer entsprechenden Menge von Gelbholz in 1000 ccm Wasser bei 80—90° ¾ Stunden lang gefärbt. Um den Farbstoffgehalt im Vergleiche mit einem guten Extrakte oder einem guten Holze annähernd in Zahlen auszudrücken, färbt man zehn Proben gebeiztes Wollengarn mit 1, 2, 3 . . . 8, 9 10 ccm einer in gleicher Weise dargestellten Lösung des Vergleichsmaterials.

Das Gelbholz findet in der Wollen- und Seidenfärberei (gleichzeitig mit anderen Farbhölzern) Anwendung zur Erzeugung von Mischfarben (Braun, Olive) und zum Nüanciren von Blauholzschwarz.

Wau. Die getrockneten Stengel und Blätter der wild wachsenden aber auch kultivirten geruchlosen Färberreseda. Sie enthalten den Farbstoff Luteolin. Je rascher der Wau getrocknet wurde, desto ausgiebiger ist sein Färbevermögen. Er liefert sehr schöne und echte Farben, besonders in Verbindung mit Alaun auf Wolle und Seide, ist aber trotzdem durch das viel ausgiebigere Quercitron zurückgedrängt. Seine Hauptanwendung ist zur Herstellung von Schüttgelb (s. unten), auch erzeugt man durch Zusatz von Indigkarmin und Schwefelsäure zur Wauflotte auf Seide das bekannte Waugrün. Man unterscheidet französischen, deutschen und (geringwerthigen) englischen Wau.

Gelbbeeren (Kreuzbeeren). Die unreifen, noch grün gesammelten Früchte einiger Rhammusarten, welche getrocknet von grüngelber Farbe sind. Am werthvollsten sind die persischen Kreuzbeeren. Die Beeren dürfen weder gleich nach dem Einsammeln, noch länger als nach einem Jahre verwendet werden, weil in beiden Fällen der Farbstoff wenig ausgiebig ist. Die wässerige Abkochung der Gelbbeeren hat eine grünlich braune Farbe, welche durch Alkalien sich in Orange verwandelt. Sie liefert ein schönes und auch ziemlich widerstandsfähiges Gelb,

[1]) Muspratt's Chemie, 3. Aufl. III, 262.

welches in der Papierfabrikation, namentlich aber zur Herstellung des Schüttgelb (s. unten) Verwendung findet. Gelbbeerenextrakt wird vielfach im Kattundruck zur Herstellung des Applikationsgelb, Dampforange, Grün und Olive gebraucht.

Schwarze Gelbbeeren nimmt man nicht gern, weil diese Färbung beweist, dass die Beeren feucht lagerten oder in schon reifem Zustande gesammelt wurden. Man bestimmt den Werth der Gelbbeeren durch Probefärben auf die bei Gelbholz angegebene Weise.

Orlean. Ein gegenwärtig fast nur noch zum Färben der Butter und von Firnissen verwendeter, aus der Frucht von Bixa Orellana gewonnener Farbstoff[1]). Er findet sich im Handel in Form eines knetbaren, aussen bräunlichrothen, innen rothen Teiges von nicht angenehmem Geruch, welcher viele Verunreinigungen, wie Blätter, Stärke, Holzstückchen, Gummi, Ziegelmehl, Colcothar, Bolus enthalten kann.

Alle Prüfungen von Orlean müssen wegen seines sehr variirenden Wassergehaltes mit bei 100° getrockneten Proben vorgenommen werden. Zur Aschenbestimmung äschert man 5 g getrockneten Orlean ein. Gute Orleansorten enthalten 8 — 13 % Asche. Ein Aschengehalt über 15 % weist entschieden auf Verfälschung mit Mineralstoffen, die übrigens auch schon beim Zerreiben des Orleans mit Wasser leicht zu erkennen sind.

Die vergleichenden Färbeversuche mit Orlean führt man wie folgt zweckmässig aus[2]). Man nimmt zu einem Bad

	für Baumwolle	für Seide
bei 100° getrockneten und gepulverten Orlean	5 g	0,5 g
Weinstein	10 -	1,0 -
destillirtes Wasser	200 -	200 -

erhitzt bis zum Kochen und taucht hierauf in die Bäder einen Strang, enthaltend 12 g Baumwolle und 2 g weisser Seide. Man kocht 15 Minuten lang, entfernt vom Feuer und zieht nach einer Stunde die Strähne aus den Bädern heraus, ringt sie aus, wäscht in einer grossen Menge Wasser und lässt im Schatten trocknen. Man vergleicht die Tiefe der Nüance der einzelnen Proben. Jene Orleansorte ist die bessere, welche dem als Typus angenommenen Orlean am nächsten steht.

Im Orlean finden sich zwei Farbstoffe: das „Bixin“ und das „amorphe Bixin“. Das erstere wird durch koncentrirte Schwefelsäure

---

[1]) Nach v. Cochenhausen (Muspratt's Chemie, 3. Aufl. III, 272) findet Orlean ausser einer geringen Verwendung in der Seidenfärberei auch noch in der Baumwollfärberei zur Herstellung des sogenannten „Orleanchamois“ und zum Grundiren von Ponceau (ähnlich der Curcuma) Anwendung.

[2]) Mierzinski, „Die Erd-, Mineral- und Lackfarben“ 1881, 344.

tiefblau gefärbt, ohne Beimischung von Grün und Braun. Unreiner oder verdorbener Orlean dagegen giebt eine grünliche oder schwärzliche Färbung.

Schüttgelb. Ist mit Wau oder Gelbbeeren gefärbte Kreide oder thonhaltige Erde, welche im Handel gewöhnlich in kugelförmigen Stücken vorkommt. Man kann statt der Erde auch Bleiweiss, Zinkweiss, Wismuthweiss etc. als Grundlage des Schüttelgelb wählen.

3. Rothe Farben.

Cochenille. Farbstoff von auf Kaktusblättern lebenden, meist in Plantagen gezüchteten und sich äusserst rasch vermehrenden Schildläusen. Die in Plantagen gezüchtete Cochenille (Mesteca) ist weit besser als die Wald- oder Feld-Cochenille (Silvestre). Auch die Art der Behandlung der eingesammelten Insekten ist von grösstem Einfluss auf die Qualität. Die beste Qualität erhält man, wenn man die gesammelten Insekten den direkten Sonnenstrahlen aussetzt, wodurch sie bald getödtet werden und den geschätzten silbergrauen Glanz erhalten (Mesteca jaspeada). Die dunkelbraune oder schwarzbraune Cochenille (Mesteca negra) wird durch Darren in Oefen auf heissen Platten oder in irdenen Pfannen gewonnen. Tödtet man die eingesammelten Insekten durch rasches Eintauchen in heisses Wasser und lässt sie hierauf langsam trocknen, so erhält man die schlechteste (braunrothe) Qualität (Mesteca renegrida). Auch die Zeit der Einsammlung beeinflusst sehr die Qualität. Die erste Brut, wo blos trächtige Weibchen genommen werden, ist am besten; bei der zweiten Einsammlung nimmt man auch junge Insekten und bei der dritten, welche wegen der bevorstehenden Regenzeit meist zeitig und eilig geschehen muss, gelangen neben vielen sehr jungen Insekten viele Unreinigkeiten in die Ernte. Die Cochenille wird in Mexiko, Süd-Amerika, Algier, auf den Kanarischen Inseln und Java gezüchtet. Im Handel finden sich vier Hauptsorten: Vera-Cruze-, Honduras-, Kanarische und Java-Cochenille.

Eine gute Cochenille besteht nach Mierzinski[1]) aus 2—2½ mm langen, länglich halbrunden, schwärzlichen oder bläulich dunkelrothen, ein silbergraues Ansehen besitzenden, leicht zerreiblichen, bitter und schwach zusammenziehend schmeckenden Insekten, welche auf der flach gewölbten Rückseite parallel laufende Querstreifen zeigen, auf der Bauchseite flach oder konkav sind und gepulvert ein schön dunkelrothes Pulver geben. Zwölf bis fünfzehn Stunden im Wasser gelegen, schwellen sie auf und lassen sich dann mittels Lupe der Saugrüssel, sowie die an der Bauchseite sitzenden Füsse erkennen. Das Wasser nimmt gleich-

[1]) „Die Erd-, Mineral- u. Lackfarben" **1881**, 151.

zeitig eine intensiv karmoisinrothe Farbe an. Nachgemachte Cochenille zerfällt bei dieser Operation zu einem Brei und es kommt der Klebstoff, womit die künstliche Masse verbunden wurde, zum Vorschein.

Aus der Cochenille werden verschiedene Handelspräparate fabrikmässig hergestellt:

1. Die Kuchen-Cochenille, d. h. in Kuchenform gestampfte Cochenille, enthaltend etwa 80% des Farbstoffes der gewöhnlichen Cochenille.

2. Karminlack (Florentiner-, Pariser-, Wiener-Lack). Eine alkalische Cochenilleabkochung wird mit Alaun oder mit Alaun und Zinnsalz gefällt. Die Karminlacke werden als Wasser- und Oelfarben im Tapetendruck und in der Steindruckerei verwendet.

3. Karmin. Der aus fein gemahlener Cochenille (mit oder ohne Zusatz von Soda) erhaltene wässerige Auszug wird durch eine schwache Säure oder ein saures Salz gefällt. Details der verschiedenen Verfahren sind Fabrikationsgeheimniss. v. Cochenhausen[1]) giebt das Princip verschiedener Verfahren an, wovon wir Folgendes hier mittheilen. Man lässt 500 g fein zerriebene Cochenille mit dem 30fachen Gewichte destillirten Wassers $^1/_4$ Stunde lang kochen, fügt 30 g Weinstein hinzu, kocht noch zehn Minuten, setzt hierauf 15 g Alaun hinzu und lässt abermals zwei Minuten lang kochen. Die geklärte Flüssigkeit lässt man in flachen Glasgefässen stehen. Der ausgeschiedene Karmin wird mit Wasser gewaschen und im Schatten getrocknet.

Wahrscheinlich ist der Karmin keine gewöhnliche Verbindung eines Farbstoffes mit Thonerde, sondern ein Thonerdekalkalbuminat des Karminfarbstoffes.

4. Cochenille ammoniacale. Auf 1 Th. gemahlene Cochenille werden 3 Th. Ammoniak vier Wochen lang bei vollkommenem Luftabschluss einwirken gelassen, hierauf fügt man 0,4 Th. frisch gefälltes Thonerdehydrat hinzu und verdampft in einem kupfernen Kessel bis zum Verschwinden von Ammoniakgeruch. Sie wird in Täfelchen und Teigform verkauft.

Die Cochenille ist wegen ihres hohen Preises sehr häufig Verfälschungen ausgesetzt, namentlich mit Bleistückchen, Bleifeilspänen, Sand u. dergl. Man zerreibt etwa $^1/_2$ g Cochenille in einem Porzellanmörser und schlämmt mit Wasser, wobei die genannten Verunreinigungen leicht entdeckt werden. Oft wird auch der Farbstoff der (nicht zerkleinerten) Cochenille extrahirt, letztere alsdann in eine Lösung von Rothholzextrakt gebracht und der künstlich wieder gefärbten Cochenille

[1]) Muspratt's Chemie, 3. Aufl. III, 247.

durch Schütteln mit Talk oder Bleiweiss das Ansehen der natürlichen, guten (silbergrauen) Cochenille gegeben. Letztere Procedur nimmt man in derselben Absicht auch häufig mit der schlechtesten Qualität (Mesteca renegrida) (siehe oben) vor. Wird derartige Cochenille zwischen den Händen gerieben, so fällt ein weisses Pulver ab und Schwefelwasserstoff bewirkt eine Schwärzung, falls Bleiweiss angewendet worden. Kalkwasser wird die Farbe des wässerigen Extraktes einer solchen Cochenille nicht verändern, während dieselbe bei echter Cochenille hierdurch in Violett übergeht. Auch Verfälschung mit gepulverter Orseille und Drachenblut (siehe unten) kommt vor. Ein abnormer Aschengehalt weist auf Verfälschung mit rothen Farbstofflacken hin.

E. Donath[1]) berichtet über Verfälschung des Cochenillekarmins mit den Lacken von Theerfarbstoffen. Diese Zusätze sind durch die unvollständige Löslichkeit des verfälschten Produktes in Ammoniak, sowie durch einen Veraschungsversuch zu entdecken.

Der echte Cochenillekarmin ist in Ammoniak vollständig löslich, die Theerfarbstofflacke aber nicht. Man braucht bloss in einem Porzellantiegel eine kleine Menge echten Karmins und in einem zweiten eine ungefähr gleiche Menge der zu prüfenden Probe vorsichtig zu erhitzen. Der Geruch des sich zersetzenden echten Karmins ist gleich dem, der bei der Zersetzung von Proteïnsubstanzen durch Hitze wahrnehmbar ist, während der Geruch der genannten Falsifikate sofort einen gewissen Schluss auf ihre Abstammung gestattet: der Eosinlack zeigt beim Erhitzen einen ganz deutlichen Bromgeruch, der Paöninlack einen solchen nach Phenol, ein aus Biebricher Scharlach bereiteter Barytlack einen ebenfalls charakteristischen, von dem des echten Karmins sofort zu unterscheidenden Geruch.

Bei der völligen Verbrennung bemerkt man bei den gefälschten Proben grösseren Rückstand an Asche, deren qualitative Prüfung weitere Anhaltspunkte liefert.

Die *Werthbestimmung der Cochenille* kann erfolgen durch Kolorimetrie, durch Probefärben oder endlich durch volumetrische Ermittelung des Farbstoffgehaltes.

a) Kolorimetrie. Man erschöpft 1 g Cochenille mit 1 l kochendem Wasser, setzt, falls die Lösung einen Strich ins Orangefarbene zeigt, einige Tropfen Alkali zu und prüft in dem Kolorimeter von Houton-Labillardière, von Salleron, von Collardeau oder von Müller[2]) oder man wendet am einfachsten zwei neben einander stehende Büretten

---

[1]) Färber-Ztg. **1894/95**, 174.

[2]) Sämmtliche genannten Kolorimeter sind beschrieben in Bolley-Stahlschmidt's Handbuch der techn.-chem. Untersuchungen, 5. Aufl., S. 503—506.

von gleichen Dimensionen an, von welchen die eine die Normalflüssigkeit, die andere die Versuchsflüssigkeit enthält, und verdünnt die stärker gefärbte, bis die Farbenintensität beider gleich ist.

b) Probefärben. Man kocht nach v. Cochenhausen[1]) 1 g gepulverte Cochenille mehrmals mit Wasser aus und verdünnt die vereinigten Lösungen mit Wasser auf 1 l. Für je 1 g des zum Färben verwendeten Wollengarnes verwendet man 100 ccm dieser Lösung, verdünnt dieselbe mit Wasser und setzt 3 Proc. Oxalsäure und 1,5 % Zinnsalz (Procent des Wollengewichtes) hinzu. In dem so hergestellten Farbbade erwärmt man das vorher gut angefeuchtete Garn nach und nach innerhalb einer halben Stunde bis zum Kochen und setzt das Kochen noch $^1/_2$ Stunde lang fort. Man kann auch die Wolle vorher mit Zinnsalz und Oxalsäure ansieden, hierauf waschen und in einem neuen Bade mit der gleichen Menge der Cochenilleabkochung ausfärben. Wenn man die zu untersuchende Cochenille mit einer mustergültigen Waare vergleichen will, so stellt man sich von 1 g der letzteren in der angegebenen Weise eine Abkochung her und färbt in 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ccm derselben unter Zusatz von Oxalsäure und Zinnsalz je 1 g Wolle. Mit Hilfe der so hergestellten Skala kann der Werth einer Cochenille im Vergleich zu einer Musterwaare in Zahlen ausgedrückt werden.

c) Volumetrische Werthbestimmungen. Als beste derselben ist die von Löwenthal[2]) zu bezeichnen. 2 g ganze Cochenille werden zunächst mit $1^1/_2$ l destillirtem Wasser eine Stunde gekocht, der Extract durch ein gewöhnliches Theesieb gegossen und die im Siebe zurückgebliebene Cochenille noch einmal mit 1 l destillirtem Wasser $^3/_4$ Stunden gekocht. Man bringt nach dem Erkalten auf 2 l, entnimmt 100 ccm, verdünnt dieselben auf 1 l, setzt ein bestimmtes Volumen Indigokarminlösung hinzu und titrirt mit Chamäleonlösung. In gleicher Weise wird eine gute Vergleichscochenille behandelt und titrirt. Hat man beispielsweise für letztere + Indigolösung 25,6 ccm Chamäleon, für die zu prüfende Cochenille + Indigolösung 21,0 ccm Chamäleon, für das angewendete Volumen Indigolösung aber 11,2 ccm Chamäleon gebraucht, so verhalten sich die Farbstoffwerthe bei den Cochenillesorten wie 25,6—11,2 zu 21,0—11,2 oder wie 14,2 zu 9,8 oder wie 100 zu 68,05.

Oder man benutzt nach Penny[3]) eine titrirte Lösung von rothem Blutlaugensalz zur Werthbestimmung. 1 g feingepulverte Cochenille

---

[1]) Muspratt's Chemie, 3. Aufl. III, 251.

[2]) Z. anal. Ch. 1877, 179. Vergl. auch die Löwenthal'sche Methode der Gerbstoffbestimmung im Abschnitte „Gerbstoffe".

[3]) J. pr. Ch. 71, 119.

wird mit 50 g verdünnter Kalilauge gekocht und nach Zusatz von noch 25 ccm Wasser lässt man tropfenweise eine Lösung von 5 g Ferricyankalium in 1 l Wasser hinzufliessen, bis die Lösung statt der purpurrothen Farbe eine gelbbraune angenommen hat. Den Wirkungswerth des Ferridcyankaliums stellt man durch eine Lösung von 1 g mustergültiger Cochenille in verdünnter Kalilauge fest.

Werthbestimmung nach G. F. Merson[1]). Die Methode beruht auf der titrimetrischen Ermittlung derjenigen Menge einer 1% wirksames Chlor enthaltenden Lösung von unterchlorigsaurem Natron (oder Calcium), welche nöthig ist, um einen schwach ammoniakalischen Auszug der fein gepulverten Cochenille zu entfärben. Etwa 20 ccm der Chlorlösung wären nöthig, um 1 g bester Cochenille zu entfärben. Der Farbwerth einer solchen Waare wird mit 100 bezeichnet. Zwischen Aschengehalt[2]) und Farbwerth bestehen keine direkten Beziehungen. Dunkle Cochenille besitzt in der Regel stärkeres Färbevermögen und geringeren Aschengehalt als die beliebte silbergraue, ist auch. im Allgemeinen weniger häufig verfälscht. Als Verfälschungsmittel kommen Bariumsulfat, Kalk und erdige Stoffe zur Anwendung.

Karmin kann, wie Cochenille, mit Hülfe der Chlorlösung bewerthet werden. Der Aschengehalt schwankt zwischen 4,8 und 8,5%, ist aber ebenfalls von geringerer Bedeutung.

Ueber Cochenilletinktur siehe Bd. I unter Indikatoren.

Lac-Dye. Die durch die Stiche der Lackschildlaus veranlassten harzigen, durch den Farbstoff der Schildlaus gefärbten Ausschwitzungen der Zweige gewisser Feigenbäume Ostindiens bilden den sog. „Stocklack", aus welchem man zunächst durch warmes Auspressen das Harz, sodann durch Ausziehen des Rückstandes mit verdünnter Sodalösung den Farbstoff gewinnt. Seine Lösung wird koncentrirt, mit Alaun gefällt und der Niederschlag event. noch mit Thon, Gyps, Kreide u. dergl. gemischt.

Das beste Prüfungsmittel des Lac-Dye ist das Probefärben, welches wie bei Cochenille ausgeführt wird.

Lac-Dye in seinen besseren Sorten ähnelt sehr den schlechteren Sorten Persio. Zur Unterscheidung beider erwärmt man eine kleine Probe mit Spiritus. Persio gibt eine schön kirschrothe Lösung, während sich von Lac-Dye nur das Harz zu einer alkoholischen, Schellackflüssigkeit ähnlichen Lösung löst. Von dem Farbstoff der Cochenille unter-

---

[1]) Pharm. Journ. **64**, 309.

[2]) Der Aschengehalt unverfälschter Cochenille, der bei der Handelswaare zwischen 2,4 und 43,6% gefunden wurde, darf nach Merson 4% nicht überschreiten. Im Uebrigen ist derselbe von untergeordneter Bedeutung.

scheidet sich Lac-Dye hauptsächlich nur durch seine geringe Auflöslichkeit in Wasser, während die mit beiden erzeugten Lacke fast identisches Verhalten zeigen.

Rothholz. (Brasilienholz.) Findet sich in mehreren Varietäten (Brasilien-, St. Martha-, Nicaragua-, Japan-, Lima-, Brasiliet-, Kalifornien-, Kolumba-Holz) in Brasilien, Centralamerika, auf Jamaika und den Antillen, Ostindien, Japan etc. und in Form von derben Stücken, geraspelt oder als Pulver oder endlich als flüssiger oder fester Extrakt (wozu namentlich Lima- und St. Marthaholz verwendet werden) im Handel. Das schmutzig rothbraune bis blauschwarze Holz ist geruchlos, schmeckt süsslich und färbt beim Kauen den Speichel roth. Gemahlenes Rothholz ertheilt — zum Unterschied von Blauholz — kaltem Wasser nach etwa einer Viertelstunde eine lebhafte Färbung. Die mit Rothholz erzeugten Farben sind schön, aber keineswegs dauerhaft. Rothholzpulver, ein Jahr lang dem Licht ausgesetzt, enthält keinen Farbstoff mehr. Dagegen wird eine im Dunkeln und Kühlen aufbewahrte Rothholzabkochung (unter Gährung, Desoxydation einiger hinderlicher Stoffe und Abscheidung von Gerbstoff) mit der Zeit viel besser. Gut ist es auch, während der Abkochung etwas abgerahmte Milch zuzusetzen. Vorherige Gährung des feuchten Farbholzpulvers (auf 100 kg Wasser etwa $^1/_2$ kg Gelatine gelöst und mit der Lösung das Rothholz einige Tage befeuchtet) bewirkt eine leichtere und bessere Extraktion des Farbstoffes.

Der farbstoffbildende Körper des Rothholzes ist das Brasilin, welches durch Oxydation in alkalischer Lösung an der Luft in Brasileïn übergeht. Letzteres giebt beim Behandeln mit koncentrirter Schwefelsäure, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure die entsprechenden Substitutions-Produkte, welche viel stärker als das ursprüngliche Brasileïn oder als Rothholz färben und auch viel beständiger sind, indem sie Seife und auch einer verdünnten Lösung von Bleichpulver widerstehen. (Ganz ebenso stellt man aus dem aus Kampecheholzextrakt abgeschiedenen Hämatoxylin Hämateïn und die entsprechenden Derivate dar.)

Das Brasilin fixirt sich auf der Faser nur in Form eines (meist Thonerde-) Lackes. Es findet fast nur noch zur Nüancirung anderer Farben auf Baumwolle und zur Herstellung von Holzbraun auf Wolle Anwendung. Die mit Rothholz erzeugten Farben sind sehr wenig beständig. Man kann bei der Werthprüfung von Rothholz oder seinem Extrakte folgende Bestimmungen vornehmen:

1. Wasser- und Aschenbestimmung mit 5 g Extrakt, resp. 10 g Spänen.

2. Kolorimetrische Prüfung (namentlich des Extraktes). Man

wendet das einfache Verfahren von Trimble[1]) an. Auf Grund der vorhergegangenen Wasserbestimmung des Extraktes löst man von demselben so viel auf, dass 1 l der Lösung gerade 1 g trockenen Extrakt enthält. Andererseits löst man 2 g reines umkrystallisirtes Kupfersulfat zu 1 l. Man versetzt nun 1 ccm einer Extraktlösung (von obiger Konzentration und bereitet aus bestem käuflichen Extrakte oder reinem Hämatoxylin) mit 10 ccm Wasser und 1 ccm der Kupfervitriollösung, erhitzt schnell zum Sieden und verdünnt die in einen graduirten Cylinder gegossene Flüssigkeit mit destillirtem Wasser auf 100 ccm. Der zu prüfende Extrakt wird genau in derselben Weise behandelt und seine gefärbte Lösung in einem gleichen graduirten Cylinder so lange mit Wasser verdünnt, bis beide Flüssigkeiten, von oben betrachtet, genau gleiche Färbung haben. Die Typenflüssigkeit muss wegen der raschen Veränderlichkeit der Färbung alle 10 — 15 Minuten erneuert werden.

3. Das Probefärben[2]) nimmt man mit auf 1 l verdünnten Abkochungen von 5 g Extrakt oder 20 g Holz vor. Soll zur Probefärbung Wolle verwendet werden, so siedet man dieselbe mit 3 % Kaliumbichromat, jedoch ohne Zusatz von Schwefelsäure an und färbt je 1 g Wolle mit 10 ccm der Farbstofflösung aus. Baumwolle wird vor dem Ausfärben in eine Lösung von essigsaurem Aluminium (5 ° B.) gelegt, ausgedrückt und einige Zeit in feuchter, warmer Luft aufgehängt oder zuerst mit einer Lösung von 3 % Gerbsäure und hierauf, ohne zu spülen, in Lösungen von essigsaurem Aluminium oder Zinnsalz oder einer Mischung beider (5 ° B.) gelegt und alsdann gewaschen. Zum Ausfärben verwendet man 20 ccm der Farbstofflösung für je 1 g Baumwolle.

„Purpurlackrothhell“ „mittel“ und „dunkel“ sind hell purpurfarbene oder dunkler purpurroth gefärbte Lackfarben, die durch Fällen einer mit Alaun versetzten wässerigen Rothholzextraktlösung mit Soda erhalten werden[3]). Aehnlich dargestellt ist „Purpurhellroth“, eine hell purpurrothe Farbe, bei deren Gewinnung der Rothholzextraktlösung noch etwas Fuchsin zugesetzt wurde.

Krapp. Der Krapp ist die Wurzel einer perennirenden Pflanze, Rubia, die im mittleren Asien und südlichen Europa einheimisch ist. Das Handelsprodukt wird durch Mahlen der Wurzeln gewonnen und stellt ein gelbbraunes oder bräunlichrothes Pulver dar; nur selten wurden die unzerkleinerten Wurzeln (Alizarin) in den Handel gebracht.

---

[1]) Journ. Soc. of Dyers and Colorists. **1885**, 92 durch Chem.-Z. Rep.

[2]) v. Cochenhausen, Muspratt's Chemie, 3. Aufl. III, 211.

[3]) Dingler Journ. **1898**, **79**, Bd. 308, S. 155.

An verfälschenden Zusätzen sind gefunden worden: Ziegelmehl, Sand, Thon, Ocker, gewisse Farbhölzer (Rothholz, Sandelholz u. s. w.), gerbstoffhaltige Materialien u. a. m.

Die Prüfung des Krapp, sowie diejenige der Krappprăparate (Garancin) geschieht durch Probefärben.

Safflor. Die getrockneten Blumenblätter der namentlich in Aegypten in guter Qualität wachsenden Färberdistel, welche einen in Wasser löslichen gelben und einen unlöslichen rothen Farbstoff (das Carthamin) enthalten. Zur Darstellung des letzteren zieht man eine grössere Menge Safflor so lange mit kaltem Wasser aus, bis dasselbe kaum mehr gelb gefärbt wird. Die stark abgepresste Masse wird einige Stunden mit einer 0,15 %-igen Lösung von Soda macerirt, wieder abgepresst, die Flüssigkeit klar durch Leinwand filtrirt, das Karthamin durch Essigsäure ausgefällt und durch nochmaliges Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt. Das Karthamin findet sich im Handel unter dem Namen Safflorroth in fester Form, als Safflorextrakt oder Safflorkarmin in flüssiger Form.

Die Güte des Safflors erkennt man an der feurig rothen Farbe. Mattfarbiger Safflor wurde spät geerntet oder schlecht getrocknet. Guter Safflor soll keine Stückchen von Holz, Blätter, Sand, schwarze Blüthen enthalten.

Mit gepulvertem Talk gemengt wird das Karthamin als rothe Schminke angewendet. Sein Gebrauch in der Seiden- und Baumwollfärberei ist durch Farben wie Safranin, Eosin, Rhodamin S sehr vermindert worden, zumal Karthamin nicht nur eine vergängliche, sondern auch eine sehr theure Farbe ist. Zusatz von etwas Orlean erhöht das Feuer der Farbe. Zu sehr dunkeln Nüancen setzt man $^1/_8$ Orseille.

Drachenblut wird gewonnen durch Auskochen des rothen harzigen Saftes mehrerer Kalmusarten. Das beste kommt in kugelförmigen, dunkelbraunen Stücken vor, welche zerrieben ein schön hochrothes Pulver geben. Beim Erhitzen riecht es nach Benzoësäure, welche es in kleiner Menge enthält. Es löst sich sehr leicht in Weingeist und Oelen mit rother, in Alkalien mit mehr violetter Farbe. Wird wegen seiner tief blutrothen Farbe häufig zu Firnissen u. dgl. verwendet.

Prüfung der Gespinnstfasern und der Appreturmittel[1]).

Von

Prof. Dr. **R. Gnehm** in Zürich.

I. Die bei der Prüfung der Gespinnstfasern angewendeten wichtigeren Reagentien und Operationen.

Bei allen chemischen Reaktionen ist aufs Genaueste die angegebene Koncentration etc. der Reagentien innezuhalten, da man sonst durchaus unsichere Resultate erhalten wird.

1. Jodlösung und Schwefelsäure-Mischung. *α*) Die Jodlösung wird bereitet durch Auflösen von 1 g Jodkalium in 100 g destillirtem Wasser und Zusatz von Jod bis zur Sättigung, d. h. bis Jod ungelöst am Boden des Gefässes sich abscheidet. Man belässt diesen ungelösten Ueberschuss an Jod in der Flüssigkeit, um dieselbe stets gesättigt zu erhalten. Indessen muss die Jodlösung nach einiger Zeit trotzdem erneuert werden. *β*) Die Schwefelsäure-Mischung. Zu einer Mischung von 2 Vol. reinstem Glycerin und 1 Vol. destillirtem Wasser setzt man langsam und vorsichtig unter steter Abkühlung 3 Vol. koncentrirter Schwefelsäure. Um diese Mischung stets in der richtigen Koncentration zu erhalten, setzt man ihr zeitweise etwas koncentrirte Schwefelsäure zu.

---

[1]) Ausführliches über dieses Kapital ist zu finden in: H. Schacht: „Die Prüfung der im Handel vorkommenden Gewebe durch das Mikroskop und durch chemische Reagentien". — v. Höhnel: „Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe." — Dr. J. Herzfeld: „Die technische Prüfung der Garne und Gewebe", **1896**. — S. auch B. S. Summers: „Microscopical Identification of some useful fibres" (Journ. Soc. Chem. Ind. **1899**, 989). — Dr. I. Wiesner: „Die Rohstoffe des Pflanzenreichs etc.". II. Aufl. 1900. — Hager's Handbuch d. prakt. Pharmacie v. Fischer und Hartwich, II. Aufl. 1900. — Dr. Carl Süvern: „Die künstliche Seide etc.". Berlin, Julius Springer 1900.

Beide genannte Reagentien werden stets zusammen angewendet und zwar zur Prüfung auf Cellulose (Pflanzenfasern) und verholzte Fasern. Die zu prüfende Faser oder ihr Querschnitt (siehe No. 6, S. 1028) wird auf dem Objektträger mit einigen Tropfen der Jodlösung versetzt. Nachdem man letztere einige Zeit einwirken liess, wird der von der Faser nicht aufgenommene Ueberschuss derselben mit etwas Fliesspapier sorgfältig weggenommen, worauf man 1—2 Tropfen der Schwefelsäuremischung hinzusetzt. Bei Vorhandensein reiner Cellulose tritt (ohne Quellung) eine rein blaue Färbung ein, während verholzte Fasern gelb gefärbt werden.

Diese beiden Reagentien werden nach von Höhnel[1]) sehr leicht auf ihre Wirksamkeit geprüft, indem man einige Flachsfasern auf die eben angegebene Art mit ihnen behandelt. Dieselben dürfen nach Zusatz der Schwefelsäure nicht quellen (also keine Formveränderung erleiden) und müssen rein blau erscheinen. Wenn die Flachsfaser anquillt, so ist die Schwefelsäure zu koncentrirt; wenn die blaue Farbe nicht sofort auftritt (oder mehr violett oder rosa erscheint), so ist die Schwefelsäure zu sehr verdünnt. Im ersteren Falle muss man etwas Glycerin, im letzteren etwas koncentrirte Schwefelsäure zusetzen.

2. Chlorzinkjod kann statt der Jodlösung und Schwefelsäuremischung zu demselben Zwecke gebraucht werden. Es färbt Cellulose röthlich bis blau violett und wird hergestellt, indem man zu einer Lösung von Jod in Jodkalium eine koncentrirte Lösung von Chlorzink setzt. Die Flüssigkeit muss nach von Höhnel[1]) 1 Th. Jod, 5 Th. Jodkalium, 30 Th. Chlorzink und 14 Th. Wasser enthalten, wenn sie sicher wirksam sein soll.

3. Reagentien auf verholzte Fasern sind die allbekannten, wie wässerige Lösung von Indol und hierauf Salzsäure (Rothfärbung), schwefelsaures oder salzsaures Anilin und (zwar nicht nothwendiger, aber sehr zweckmässiger) nachträglicher Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure (goldgelbe Färbung), Phloroglucin und Salzsäure (rothe Färbung), salzsaures Naphtylamin (Orange-Färbung). Beachtenswerth ist, dass Querschnitte von Jute (mit den meisten dieser sub 3 genannten Reagentien) die zu erwartende Farbenreaktion nicht geben, während sie durch die sub 1 erwähnte Behandlung mit Jod und Schwefelsäure schön gelb werden.

Zum Nachweis von Lignin benützt E. Nickel (Chem.-Ztg. 1893, 1209 und 1243) Hydrazinsulfat und Phenylhydrazinchlorhydrat. Eine kalte Lösung von Hydrazinsulfat bringt auf Holz im Laufe einiger Minuten ein deutliches Hellgelb hervor. Lässt man, nachdem sich die

[1]) „Die Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe", S. 22.

gelbe Farbe deutlich entwickelt hat, Salzsäure von etwa 20% einwirken, so geht das Gelb in ein Orange über, dessen Stärke allmählich zunimmt.

Mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin nimmt das Holz eine leichte gelbe Färbung an, die durch Hinzufügen von verdünnter Salzsäure (etwa von 15%) sich verstärkt. Ueberlässt man dann die Holzprobe sich selbst, so tritt im Laufe einer Stunde, oder bei manchen Holzsorten erst viel später, eine deutliche Umwandlung des Gelb in ein ziemlich reines Grün ein.

4. Kupferoxydammoniak. Soll dasselbe die bekannten chemischen Reaktionen geben, so muss es genau nach bestimmten Vorschriften bereitet sein (vgl. von Höhnel, l. c. S. 23 und 27). Eine Lösung von Kupfervitriol wird mit Ammoniak versetzt. Der entstehende bläuliche Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und dann durch Pressen zwischen Fliesspapier von der überschüssigen Flüssigkeit möglichst befreit. Hierauf wird derselbe noch feucht in möglichst wenig koncentrirtem Ammoniak aufgelöst. Die entstehende, heftig nach Ammoniak riechende dunkelblaue Flüssigkeit wird in einem besonders gut schliessenden Fläschchen im Dunkeln aufbewahrt. Kupferoxydammoniak zersetzt sich im Lichte und durch Entweichen des Ammoniaks. Wenn es richtig dargestellt ist, so löst es trockene Baumwolle sofort auf. Fasern, die aus reiner Cellulose bestehen, oder welche vorher durch Behandlung mit Salpetersäure von dem Holzstoffe befreit sind, sowie schwach verholzte Fasern (z. B. Hanf) quellen in gutem Kupferoxydammoniak stark auf oder lösen sich darin. Stark verholzte Fasern quellen wenig oder gar nicht.

5. Ammoniakalische Nickellösung. Eine Lösung von 25 g krystallisirtem Nickelsulfat in 500 ccm Wasser wird mit Natronlauge versetzt. Das ausgefallene Nickeloxydulhydrat wird gut gewaschen und in 125 ccm koncentrirtem Ammoniak und 125 ccm Wasser gelöst.

Diese Flüssigkeit löst Seide sofort auf; Leinen und Baumwolle verlieren beim Behandeln mit dem Reagens nur 0,45% und reine Wolle nur 0,33% an Gewicht.

6. Die Trennung von Faserbündeln in ihre Elemente ist nöthig, wenn man die Einzelbast- oder Sklerenchymfaser untersuchen will, und geschieht durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure, dem Schulze'schen Gemische (mit chlorsaurem Kali versetzte Salpetersäure), mit Kalilauge oder endlich auf dem Objektträger selbst mit kalter Chromsäurelösung, welche man einige Minuten einwirken lässt, dann durch Wasser ersetzt, worauf man die Faserelemente von einander vollends durch Quetschen mit dem Deckglase trennt. Diese Methoden leiden an dem Uebelstande, dass sie den Holzstoff herauslösen und (mit Ausnahme

der letztgenannten) auch eine Quellung der Fasern bewirken, wodurch ihre mikrochemischen Eigenschaften geändert werden.

Die Methode von Vétillard vermeidet diesen Uebelstand. Die betreffende Faser wird eine halbe Stunde in einer 10%-igen Sodalösung gekocht, nach dem Kochen gut mit Wasser ausgewaschen und zwischen den Fingern zerrieben, wodurch die Trennung vervollständigt wird.

7. Die Herstellung von dünnen Querschnitten geschieht nach von Höhnel[1]) in der Weise, dass man ein aus möglichst parallel gelegten Fasern bestehendes kleines Bündel mit einer dicken, etwas Glycerin enthaltenden Gummilösung durchtränkt und bestreicht und dann gut trocknen lässt. Es darf die Gummilösung weder zu viel noch zu wenig Glycerin enthalten. Im ersteren Falle wird das durchtränkte Faserbündel nicht hart, im letzteren wird es spröde beim Trocknen und zerbricht beim Versuche, Querschnitte daraus zu erzeugen. Das getrocknete Bündel wird zwischen zwei Korke gelegt, fest eingeklebt und gebunden. Nun kann man mit einem scharfen Rasirmesser beliebig dünne Querschnitte erzeugen, welche möglichst senkrecht zur Axe der Faser herausgeschnitten sein sollen.

II. Chemische Prüfung der Gespinnstfasern.

Das Verhalten der Fasern gegen Reagentien ist aus folgenden Tabellen ersichtlich[2]):

I. Charakteristische Färbungen durch Farbstoffe.

	Wolle	Seide	Flachs	Baumwolle
Krapptinktur	färbt nicht	färbt nicht	orange	gelb
Cochenilletinktur	scharlachroth	scharlachroth	violett	hellroth
	wenig entfärbt in Chlorkalklösung		entfärbt sich langsam	entfärbt sich schnell
			durch Chlorkalklösung	
Fuchsinlösung (nach Liebermann[3])).	roth	roth	ungefärbt	ungefärbt
Saure Theerfarbstoffe	färben	färben	farblos	farblos
Mikadofarbstoffe	—	—	färben	färben

[1]) l. c. S. 23.

[2]) Herzfeld, die techn. Prüfung der Garne etc., **1896**.

[3]) Zur Darstellung derselben versetzt man eine wässerige, gesättigte Fuchsinlösung tropfenweise so lange mit Natronlauge, bis Entfärbung eintritt.

II. Einwirkung verschiedener Salzlösungen.

	Wolle	Seide	Flachs u. Baumwolle
Chlorzink[1])	löst theilweise auf	löst auf	Faser ungelöst, violette Färbung
Zinnchlorid	unverändert	unverändert	schwarz gefärbt
Silbernitrat	violett bis braunschwarz	keine Färbung	keine Einwirkung
Quecksilbernitrat (Millon's Reagens)	ziegelroth bis braun	id.	id.
Kupfer- oder Eisensulfat	schwarz	id.	id.
Natriumplumbat (Lösung von Blei in Aetzalkali)	schwarze Fällung	keine Fällung	—
Kupferoxydammoniak	nur Aufquellen	keine Veränderung	Aufquellen, theilweise Lösung unter Blaufärbung
Nickeloxydammoniak	nicht aufgelöst	löst auf	nicht aufgelöst

III. Einwirkungen von alkalischen Flüssigkeiten etc.

	Wolle	Seide	Flachs	Baumwolle	Hanf	Jute
Kalilauge	löst auf	löst auf	Aufquellen, Faser wird braun u. gelb, später bleicher	Aufquellen, Faser nur schwach gelb	Faser färbt sich braun	
Natronlauge	id.	löst langsam auf u. röthet leicht	braun gelb	schwach gelb	bräunlich	
Ammoniak	—	—	—	—	ungerösteter: orangegelb gerösteter: schwachviolett	—

[1]) Koncentrirte Lösung von 1,7 spec. Gew.

	Wolle	Seide	Flachs	Baumwolle	Hanf	Jute
Zur alkalischen Lösung der Faser ein Zusatz von:						
a) Nitroprussidnatrium	violett	keine Färbung	—	—	—	—
b) Bleizuckerlösung	schwärzt sich	—	—	—	—	—
c) Kupfersulfat	violett, später braun	violett	—	—	—	—

Holzstoffnachweis in Hanf, Jute etc.: mit Anilinsulfat (Gelbfärbung), mit Indol und Schwefelsäure (Rosafärbung), mit salzs. Naphtylamin (Orangefärbung).

IV. Einwirkung von Säuren etc.

	Wolle	Seide	Flachs	Baumwolle	Hanf	Jute
Schwefelsäure	erst in der Hitze gelöst	in heisser Säure schnell löslich	kalt und konzentrirt schnell aufgelöst	rasch gelöst	langsam gelöst	langsam gelöst
Salpetersäure	färbt gelb und löst langsam	färbt gelb und löst schnell	nicht gefärbt und löst	nicht gefärbt	gelblich	—
Chlorwasser	wird spröde u. gelb	wird gelber	bleicht	bleicht	gelbbraun	auf Zusatz von Ammoniak violett
Jodlösung	—	—	gelblichbraun bis gelblich	gelb	—	hellbraun
Pikrinsäure	gelb	gelb	—	—	—	—
Jod- und Schwefelsäure (Cellulosereaktion)	—	—	Aufquellen u. Blaufärbung	Aufquellen u. Blaufärbung	langsames Aufquellen, grünliche Färbung	langsames Aufquellen, gelbe bis braune Färbung
Thymol- und Schwefelsäure (Cellulosereaktion)	—	—	rothviolett	rothviolett	—	—
Zucker- und Schwefelsäure (Furfurolreaktion)	rosenroth	rosenroth	—	—	—	—

A. Unterscheidung der thierischen von der vegetabilischen Faser. 1. Die Methode von Molisch[1]). Ungefähr 0,01 g der vorher (zur Entfernung von Appreturmasse etc.) gut ausgekochten und mit viel Wasser abgespülten Faserprobe wird in einem Probirglas mit etwa 1 ccm Wasser, sodann 2 Tropfen einer alkoholischen, 15 bis 20% α-Naphtollösung versetzt und schliesslich koncentrirte Schwefelsäure (beiläufig so viel, als Flüssigkeit vorhanden ist) hinzugefügt. Liegt eine Pflanzenfaser vor, so nimmt die ganze Flüssigkeit beim Schütteln sofort eine tiefviolette Färbung an, wobei sich die Faser auflöst. Ist hingegen die Faser thierischer Abkunft, so wird die Flüssigkeit nur mehr oder minder gelblich- bis röthlichbraun.

Bei Anwendung von Thymol tritt anstatt der Violettfärbung eine schöne zinnober- oder karminrothe Farbe auf, die letztere besonders dann, wenn man mit Wasser verdünnt.

Bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Löslichkeit oder Unlöslichkeit der Faserprobe kann man auch entscheiden, ob ein Gewebe nur aus pflanzlichen oder nur aus thierischen Gespinnstfasern, oder aus einem Gemenge der beiden oder aus Seide besteht:

Das Gewebe giebt die α-Naphtol-Probe nicht oder nur schwach und vorübergehend (Letzteres zuweilen bei Seide) No. 1.

Das Gewebe giebt die Reaktion prachtvoll No. 2.

1. Das Gewebe löst sich hierbei sogleich vollständig auf: Seide.
   - - - - - - nicht auf: Thierische Wolle.
   - - - - - - theilweise: - - und Seide.
2. Das Gewebe löst sich hierbei sogleich auf: Reine Pflanzenfaser oder mit Seide gemengt;
   - - - - - theilweise auf: Pflanzenfaser und Wolle, möglicherweise auch noch Seide.

Es ist für die Reaktion gleichgültig, ob die zu prüfenden Fasern gefärbt sind oder nicht. Die Farbstoffe verdecken weder die Reaktion noch verhindern sie dieselbe.

2. Das Verhalten gegen eine ca. 8%-ige Lösung von Aetznatron oder Aetzkali (entsprechend 6—7° B. oder einem spec. Gew. von 1,04 bis 1,05) ist ebenfalls eine recht zuverlässige Probe. Beim Kochen in einer solchen Lösung werden die Thierfasern gelöst, während die Pflanzenfasern nicht stark angegriffen werden.

3. Die Rosanilin-Probe[2]). Dieselbe dient hauptsächlich zur

[1]) Dingl. **261**, 135.

[2]) Bolley-Stahlschmidt's Handb. d. techn.-chem. Untersuchungen, 5. Aufl., II, S. 857.

Unterscheidung von Wolle und Baumwolle. Man stellt sich zunächst eine farblose Rosanilinlösung her, indem man Fuchsin in kochendem Wasser löst und während des Kochens tropfenweise Natronhydrat oder Ammoniak bis zur Entfärbung zusetzt. Die filtrirte Lösung, aus welcher sich beim Erkalten Krystallflitter von Rosanilin absetzen, hält sich in einem verschlossenen Fläschchen beliebig lange. Taucht man in diese Flüssigkeit, am besten in der Wärme und selbst bei Siedehitze, bei Anwendung von Ammoniak, einige Sekunden lang ein Gewebe von Wolle und Baumwolle, so bleibt es oft ganz farblos. Spült man nun die Probe in kaltem Wasser gut aus, so färbt sich die Wolle roth, sobald das Alkali ausgewaschen ist, während die Baumwolle nicht die mindeste Färbung annimmt. (Seide verhält sich wie Wolle; Leinwand und andere vegetabilische Fasern verhalten sich der Baumwolle gleich.)

4. Verhalten gegen kochende Salpetersäure. Vegetabilische Faser (insbesondere Baumwolle, Flachs und Hanf) bleiben hierbei weiss, während die Wolle und in etwas schwächerem Grade die Seide sich gelb färbt.

5. Verhalten gegen ein Nitrirungsgemisch. Man taucht nach Peltier die zu prüfenden Stoffe etwa $^1/_4$ Stunde lang in ein Gemisch gleicher Volumina koncentrirter Salpetersäure und englischer Schwefelsäure und wäscht sie dann mit viel Wasser. Hierbei wird Seide (und ebenso Ziegenhaar) ganz gelöst, Wolle gelb oder gelbbraun gefärbt, während weder Farbe noch Struktur der Pflanzenfasern sich äusserlich ändert. Getrocknet besitzen sie die Leichtentzündlichkeit der Schiesswolle.

6. Verhalten beim Verbrennen. Seide und Wolle verbrennen unter Verbreitung eines eigenthümlichen Horngeruches und viel langsamer als vegetabilische Fasern. Feuchtes, über die aufsteigenden Dämpfe thierischer Fasern gehaltenes Kurkumapapier wird geröthet, während brennende Pflanzenfasern brenzlich säuerliche, feuchtes neutrales Lackmuspapier röthende Dämpfe entwickeln. Pflanzenfasern geben hierbei eine Kohle von der Form des Fadens, nach völliger Verbrennung wenig Asche, Thierfasern eine aufgeblähte, glänzende, schwerer verbrennbare Kohle und nach vollständiger Verbrennung relativ viel Asche.

B. Unterscheidung einzelner Fasern von einander. 1. Wolle von Seide. a) Man behandelt mit koncentrirter Schwefelsäure, wodurch Seide ziemlich rasch gelöst wird, während die Wolle ungelöst bleibt. Diese Trennung kann zu einer quantitativen gemacht werden, indem man nach genügend langer Einwirkung der Schwefelsäure mit Wasser stark verdünnt, durch ein Tuchfilter (dessen Fäden ziemlich grosse Intervalle haben) filtrirt, auswäscht und die getrocknete Wolle wägt. b) Man verwendet nach Lassaigne eine Lösung von Bleioxyd in Aetz-

natron (Bleizuckerlösung mit so viel Natron versetzt, dass der anfänglich gebildete weisse Niederschlag sich wieder löst). In diese Lösung getauchte Seide- und Pflanzenfasern bleiben ungefärbt, während Wolle (und Haare) sich braun färbt. c) Man wendet die Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak an, welche Seide löst, Wolle aber ganz unverändert lässt. d) Man löst in Kalilauge und setzt zur Lösung Nitroprussidnatrium, wobei eine violette Färbung entsteht, falls Wolle zugegen war.

2. Baumwolle von Leinenfaser. a) Man wendet die sogenannte Kindt'sche Probe[1]) an. Weisse Stoffe sollen so vollkommen als möglich von allem Appret befreit werden, was durch Kochen mit destillirtem Wasser und Ausreiben geschieht. Die wiedergetrockneten Stücke werden, je nach der Stärke des Gewebes, ½—2 Minuten lang in englische Schwefelsäure getaucht, mit Wasser abgespült und zwischen den Fingern etwas gerieben, dann in eine verdünnte Lösung von Salmiakgeist gelegt (zur vollständigen Entfernung etwa noch anhaftender Schwefelsäure und getrocknet. Die Baumwollfäden werden durch die Säure gallertartig gelöst und durch das Abspülen und Reiben entfernt. Die Leinenfäden zeigen sich unverändert oder nur wenig angegriffen. — Bei diesem Versuche ist auf möglichst vollständiges Entfernen der Appretur grosses Gewicht zu legen, da ohne diese Vorsicht die Probe nicht gelingt, auch hängt das Resultat sehr von der Dauer des Eintauchens in die Säure ab. b) Die Baumöl-Probe von Frankenheim und Leykauf. Das gebleichte und vom Appret befreite Zeugstück wird in Baumöl getaucht und das überschüssige Oel durch sanftes Pressen zwischen Fliesspapier entfernt. Hierbei nehmen die Leinenfasern ein durchschimmerndes, geöltem Papier ähnliches Ansehen an, während die Baumwollfaser unverändert bleibt; das Gewebe erscheint gestreift. Wird dasselbe auf eine dunkle Unterlage gelegt, so erscheint nunmehr die Leinenfaser dunkel und die Baumwollfaser hell. c) Die Rosolsäure-Probe[2]). Leinen mit alkoholischer Rosolsäurelösung und hierauf mit koncentrirter Sodalauge behandelt, wird rosa gefärbt, während Baumwolle auf diese Weise nicht echt zu färben ist.

3. Jutefaser von Leinen- und Hanffaser. In der analytischen Praxis wird zuweilen die Frage zu entscheiden sein, ob die Fasern eines leinenen Gewebes aus reinem Hanf, bezw. Flachs bestehen oder ob sie eine Beimischung von Jute enthalten. Die Entdeckung der Jutefaser mit Hilfe ihrer bekannten anatomischen Merkmale (insbesondere der ungleichen Verdickung der einzelnen Bastfasern) ist zwar nicht

[1]) Bolley-Stahlschmidt's Handb. d. techn.-chem. Untersuchungen, 5. Aufl. S. 858.

[2]) Elsner, „Die Praxis des Nahrungsmittel-Chemikers" 3. Aufl. S. 267.

schwierig, erfordert aber Uebung und gespannte Aufmerksamkeit. Dagegen bietet nach W. Lenz[1]) das verschiedene Verhalten der in Rede stehenden Fasern zum polarisirten Lichte leichter wahrnehmbare Unterschiede. Die Fäden des zu untersuchenden Gewebes werden nach dem F. Schultze'schen Macerationsverfahren mit officineller Salpetersäure unter Zugabe einer Spur von chlorsaurem Kali erwärmt. Hierauf wäscht man mit Wasser, erwärmt mit kalihaltigem Wasser zur Uebersättigung der in den Fasern zurückgebliebenen Säure, giesst die alkalische Lösung ab und schüttelt die rückständigen Fasern kräftig mit reinem Wasser. Die Fasern zertheilen sich nunmehr ganz gleichmässig in dem Wasser und werden so vertheilt auf einen Objektträger gebracht. Man lässt die auf dem Objektträger gleichmässig vertheilte Flüssigkeit bei wagerechter Stellung des ersteren verdunsten, fügt einen Tropfen Glycerin zu, legt ein Deckglas auf und untersucht, nachdem das Glycerin die Faser vollständig durchdrungen hat. Die so vorbereitete Faser zeigt nun nicht allein die kennzeichnenden Verdickungs-Verhältnisse der Wandungen sehr schön, sondern eignet sich besonders zur Prüfung im polarisirten Lichte.

Stellt man die Fasern bei gekreuzten Nicols (dunklem Sehfelde) unter dem Mikroskop[2]) scharf ein, so bemerkt man, dass bei Flachs- sowohl wie Hanffaser fast jede Faser ein überaus prächtiges Farbenspiel zeigt. Die Jutefasern dagegen erscheinen mehr einfarbig bläulich oder gelblich, nur wenige Fasern zeigen den Leinenfasern ähnliche, wenn auch weit weniger prächtige Farben. Wesentlich ist jedoch, dass die einzelnen Fasern wirklich völlig getrennt von einander sind. Liegen dieselben über oder neben einander, so entstehen an den Berührungsstellen natürlich auch bei Jute lebhaftere Färbungen. Die zur Zellwand der Bastzellen mehr oder minder senkrecht stehenden Bruchlinien derselben, sowie die diesen Bruchlinien bisweilen nicht unähnlichen Reste von anhaftendem Parenchymgewebe treten bei der Untersuchung der Fasern im polarisirten Lichte[3]) weit deutlicher hervor, als bei der gewöhnlichen Beleuchtung, und bieten dem Kundigen weitere Unterscheidungsmerkmale.

Pinchon empfiehlt folgenden Gang der Untersuchung eines Gemisches von Fasern:

---

[1]) Z. anal. Ch. **1890**, 133.

[2]) Seibert, Objektiv 3, ungefähre Vergrösserung 200.

[3]) Insbesondere mit Seibert's System No. 5, Vergrösserung etwa 600.

Untersuchungs-Tabelle für alle Textilfasern.

<table>
<tr><td colspan="8">Auf das Fasergemisch lässt man 10%-ige Kali- oder Natronlauge einwirken:</td></tr>
<tr><td colspan="2">ein Theil löst sich</td><td colspan="3">ein Theil bleibt ungelöst</td><td colspan="3">alles löst sich</td></tr>
<tr><td colspan="8">Man lässt Chlorzinklösung einwirken:</td></tr>
<tr><td>löst alles auf</td><td>löst theilweise</td><td>löst nichts</td><td colspan="3">löst nichts</td><td colspan="2">löst theilweise auf</td><td>löst nicht</td></tr>
<tr><td rowspan="6">Die alkal. Lösung wird auf Zusatz v. essigsaurem Blei nicht schwz.: Seide.</td><td rowspan="6">Der löslich. Theil wird durch essigsaures Blei nicht schwz., der unlöslich. schwzt. sich: Seide und Wolle.</td><td rowspan="6">Die Masse schwzt. sich durch essigsaures Blei: Wolle.</td><td colspan="3">Chlorwasser, wie auch Ammoniak färben die Faser:</td><td colspan="2">Ein Theil wird sich durch essigsaures Blei:</td><td rowspan="6">Salpetersäure färbt theilweise gelb, der übrige Theil bleibt weiss: Gemenge von Flachs und Baumwolle.</td></tr>
<tr><td>rothbraun</td><td colspan="2">nicht</td><td>schwärzen</td><td>nicht schwärz.</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Die Faser wird durch rauch. Salpetersäure roth: Neuseel.-flachs.</td><td colspan="2">Alkoholische Fuchsinlösung färbt die Faser</td><td rowspan="4">Kalilauge löst die im Chlorzink unlöslich gebliebenen Fasern theilweise. Die bleibenden Fasern lösen sich in Kupferoxydammoniak: Gemenge von Wolle, Seide, Baumwolle.</td><td rowspan="4">Pikrinsäure färbt theilweise gelb; der übrige Theil bleibt weiss: Seide und Baumwolle.</td></tr>
<tr><td>dauernd</td><td>Färbung auswaschbar</td></tr>
<tr><td>Kalilauge färbt gelb</td><td rowspan="2">Kalilauge färbt nicht gelb: Baumwolle.</td></tr>
<tr><td>Jod u. Schwefelsäure färben</td></tr>
<tr><td></td><td>gelb: Hanf.</td><td>blau: Flachs.</td><td></td><td></td></tr>
</table>

4. Quantitative Trennung von Baumwolle und Wolle. Nach der Anleitung des deutschen Bundesrathes vom 6. Febr. 1896 wird zur Bestimmung des Baumwollgehaltes in der Wolle folgendermaassen verfahren[1]). In einem 1 l fassenden Becherglase übergiesst man 5 g Wollengarn mit 200 ccm 10%-iger Natronhydratlösung, bringt sodann die Flüssigkeit über einer kleinen Flamme langsam (in ca. 20 Minuten) zum Sieden und erhält dieselbe während weiterer 15 Minuten in einem gelinden Sieden. In dieser Zeit wird die Wolle vollständig aufgelöst. Bei appretirten Wollengarnen hat der Behandlung mit Natronhydrat eine solche mit 3%-iger Salzsäure voranzugehen; hierauf ist die zu untersuchende Probe so lange mit heissem Wasser auszuwaschen, bis empfindliches Lackmuspapier nicht mehr geröthet wird. Nach der Auflösung der Wolle filtrirt man die Flüssigkeit, trocknet bei gelinder Wärme und lässt die hygroskopische Masse vor dem Verwiegen noch einige Zeit an der Luft stehen. [Nach Hunger (Z. öffentl. Gesundh. 1898, 160)

[1]) Fischer, Jahresb. 1898, 1103.

wird Baumwolle von 10%-iger Natronlauge angegriffen, indem sich 4% Baumwolle auflösen. Sie wird ferner von 3%-iger Salzsäure angegriffen; darin lösen sich ebenfalls ca. 4%. Appreturfreie Mischgarne lassen sich nach der Reichsmethode richtig untersuchen, nur muss man dem Gewicht der extrahirten Baumwolle 4% zuschlagen. Appretirte Mischgarne lassen sich nach dieser Methode nicht genau untersuchen.]

Zur Bestimmung von Baumwolle in der Wolle wird nach L. Losseau[1]) eine Probe von 10—20 g nach dem Trocknen bei 110° zehn Minuten lang mit einer verdünnten 1 oder 2%-igen Natronlauge gekocht. Die Wolle wird hierbei gelöst, während die Baumwolle intakt bleibt. Nach dem Waschen und Trocknen bei 110° entspricht das Gewicht des Rückstandes demjenigen der vorhandenen Baumwolle.

5. Quantitative Trennung von Seide, Wolle und Baumwolle. Hierfür gab Rémont[2]) ein Verfahren an, welches überhaupt zur quantitativen Bestimmung der vier wichtigsten Gespinnstfasern dienen kann, jedoch für stark beschwerte, schwarzseidene Stoffe sich nicht verwenden lässt. — Man nimmt 4 Proben zu je 2 g und untersucht davon zunächst 3 Theile, den vierten legt man zurück.

Bestimmung der Appretur und Farbe. Man taucht die Proben in ungefähr 200 ccm einer 3%-igen Salzsäure und kocht 15 Minuten. Wenn die Flüssigkeit dann sehr gefärbt ist, dekantirt man und kocht nochmals 15 Minuten mit verdünnter Salzsäure, dann wäscht man mit Wasser aus und trocknet, indem man zur Beschleunigung in Wasser ausdrückt. Die Baumwolle entfärbt sich schnell, weniger leicht Wolle, sehr unvollständig Seide. Helle Anilinfarben kann man bei Seide vernachlässigen, da das Gewicht geringfügig ist, anders bei dunkeln, besonders schwarzen Farben. Anilinschwarz wird für Seide weniger verwendet, dagegen Eisenschwarz (Schwerschwarz — Eisennitrosulfat), womit die Faser bis zu zwei Drittel ihres Gewichtes versetzt werden kann. Dieses Eisenschwarz kann noch vollständig entfernt werden, wenn es nicht ein Viertel vom Gewichte des Fadens übersteigt, aber darüber hinaus ist die Entfärbung nur eine partielle, wovon man sich durch Verbrennung einer ausgewaschenen Probe überzeugen kann.

Trennung der Seide. Einer der ausgekochten Theile wird bei Seite gestellt und die beiden anderen in eine kochende Lösung basischen Zinkchlorürs vom spec. Gew. 1,600 getaucht. Man stellt dieses Reagens dar, indem man ein Gemenge von 1000 Theilen gegossenem Zinkchlorür,

[1]) L. Losseau (Bul. Assoc. 10, 309; Jahresbericht von Fischer 1898, S. 1107). — S. auch Kapf, M. Textil 1898, 153 (Jahresber. von Fischer, 1898, 1104).

[2]) Aus Journ. Pharm. Chim. in Chem.-Z. 1881, 972.

850 Theilen destillirtem Wasser und 40 Theilen Zinkoxyd bis zur Lösung erhitzt. Die beiden Gewebeproben werden ausgewaschen, bis Schwefelammonium im Waschwasser keinen Niederschlag mehr giebt. Man beschleunigt dies sehr, indem man das Gewebe in einem Stückchen Leinwand ausdrückt.

Trennung der Wolle. Einer der beiden von Seide befreiten Theile wird bei Seite gesetzt, der andere in 60 bis 80 ccm Natronlauge (1,5%) getaucht; man bringt nun zum schwachen Kochen und unterhält dieses 15 Minuten, wäscht aus wie vordem unter achtsamer Vermeidung von Substanzverlusten.

Trocknen und Wägen. Die vier Proben werden eine Stunde bei 100° getrocknet, bis zum nächsten Tage der Zimmerluft ausgesetzt und gewogen. Der bisher keiner weiteren Behandlung ausgesetzte Theil soll nun 2 g wiegen, die Differenz zwischen diesem und dem nur mit Säure behandelten Stücke giebt die Appretur und Farbe. Wird vom Gewichte dieses zweiten Stückes dasjenige des mit Zinkchlorür behandelten dritten abgezogen, so ergiebt sich die Seide; das vierte besteht aus Pflanzenfaser, wozu indess noch 5% hinzuzurechnen sind, welche beim Kochen der Faser mit der Natronlauge zerstört wurden.

Nun werden die Einzelgewichte durch Multiplikation mit 50 auf Procente berechnet und die Differenz ihrer Summe mit der Gesammtmenge 100 ergiebt die Wolle.

C) Untersuchung beschwerter Seide. Seit das sog. Zinn- und Phosphat-Silikat-Verfahren in grossem Maassstabe prakticirt wird, hat die Untersuchung nach Art und Menge der Beschwerung eine erhöhte Bedeutung erlangt. Als Beschwerungsmittel fallen in Betracht:[1])

Für Kouleur: Zinn-Phosphorsäure, Kieselsäure, Thonerde, Blei, Antimon, Gerbsäure, Leim, Wolframsäure, Zucker, Oel und Wasser.

Für Schwarz: Zinn, Phosphorsäure, Kieselsäure, Eisenoxyd, Ferrocyanwasserstoffsäure, Blei, Thonerde, Gerbstoffe und Wasser.

Zum Nachweis von Zinn wird nach Persoz[2]) die Faser verascht und die Asche vor dem Löthrohr untersucht. Oder man erhitzt die Seide in einem Reagensglase einige Augenblicke mit der gerade zur völligen Auflösung genügenden Menge konc. Salzsäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt, wenn die Flüssigkeit merklich getrübt ist, und leitet Schwefelwasserstoff ein.

Einen ausführlichen Leitfaden zur qualitativen Prüfung haben Steiger und Grünberg gegeben[3]).

---

[1]) Vergl. auch O. Steiger und H. Grünberg: Qualitativer und quantitativer Nachweis der Seidenchargen. Zürich 1897.

[2]) Monit. scient. 1887, 597.

[3]) Steiger und Grünberg etc. Zürich 1897.

Zur quantitativen Schätzung der Beschwerung setzt Persoz die Seide einige Augenblicke der Einwirkung von mit dem 2—3-fachen Volumen Wasser verdünnter konc. Salzsäure und dann der Luft aus und trocknet sie bei 120°, worauf sich die Seide leicht zu einem sehr feinen Pulver vertheilen lässt, in welchem man den Stickstoff bestimmt. Reine Seidenfaser enthält rund 17,5% Stickstoff[1]).

Nach E. Königs bestimmt man zunächst den Wassergehalt der Seide, hierauf durch Extrahiren mit Aether den Fettgehalt und entfernt durch Kochen mit Wasser den gummiartigen Ueberzug der Seide. Aus dem Rückstand löst man durch Alkali das Berlinerblau, fällt es durch Säuren wieder aus, filtrirt und glüht den Rückstand unter wiederholtem Zusatz von Salpetersäure. 1 Theil des erhaltenen Eisenoxyds entspricht 1,5 Theile Berlinerblau. Nun wird etwa vorhandenes Zinnoxyd bestimmt und als katechugerbsaures Salz in Rechnung gebracht.

1 Theil Zinnoxyd entspricht 3,33 Theilen katechugerbsaurem Zinnoxyd. Endlich wird das Gesammt-Eisenoxyd bestimmt. Zieht man hiervon das in Form von Berlinerblau bereits gefundene und das in der Seide (0,4%, für Rohseide 0,7%) vorhandene Eisenoxyd ab, so verbleibt die Menge Eisenoxyd, welche in Form von Salz der Katechu- ev. Kastanienextrakt-Gerbsäure vorhanden ist. 1 Theil Eisenoxyd entspricht 7,2 Theilen gerbsaurem Eisenoxyd. Sind Eisenoxydul-Verbindungen der letzteren Art vorhanden, so ist das Verhältniss wie 1 : 5,1 (statt 1 : 7,2).

Moyret schlägt folgenden Untersuchungsgang vor:

1. Wasserbestimmung. 10 g Seide werden bei 120—130° bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Ist der Wassergehalt höher als 15%, so ist anzunehmen, dass die Seide mit wasseranziehenden Mitteln beschwert wurde.

2. Wasserlösliche Beschwerung. Die getrocknete Seide wird in destillirtem Wasser gekocht, gewaschen, getrocknet und gewogen. In Lösung gehen Glycerin, Zucker, Magnesiumsulfat u. s. w.

3. Benzin- oder Aetherauszug. Die gewaschene und getrocknete Seide wird mit Aether oder Benzin erschöpfend ausgezogen und gewogen. Der Auszug wird eingedampft und giebt bei der Untersuchung Aufschluss über die Ursache des Ranzigwerdens der Seide durch Verwendung schlechter Oele und Seifen.

4. Einwirkung von Salzsäure. Die Probe wird eine Viertelstunde lang bei 30—40° C. mit verdünnter Salzsäure (1 : 2) behandelt.

---

[1]) Steiger und Grünberg nehmen den Stickstoffgehalt auf Grund zahlreicher Analysen zu 18,33 % an. 1 Theil Stickstoff zeigt 5,455 Theile Fibroïn an.

Eisengerbstoffbeschwerung giebt sich zu erkennen durch röthlichgelbe Farbe der Seide und dunkelschmutzigbraune Farbe der Lösung, die durch Kalkzusatz nicht violett wird. Ist die Farbe der Lösung röthlich und wird sie auf Zusatz von Kalkwasser violett, so liegt ein Blauholzschwarz vor. Wird die Faser dunkelgrün, die Lösung gelb und erzeugt Kalkwasser keinen Farbenumschlag, so ist auf die Anwesenheit von Berlinerblau zu schliessen. Ist die Faser grün, die Lösung rosa und wird letztere mit Kalkwasser violett, so liegt ein Blauholzschwarz vor, welches auf einen Grund von Berlinerblau aufgefärbt ist.

In den Lösungen sind die vorhandenen Metallbeizen (Eisen-, Chrom-, Thonerde-Verbindungen) nachzuweisen.

5. Einwirkung von Alkalien. Nachdem die Faser mit den bereits erwähnten Reagentien behandelt worden ist, kocht man mit einer Natronlösung. Die Gerbstoffe gehen in Lösung und können durch Eisensalze nachgewiesen werden.

Aschenbestimmung. Eine abgewogene Menge des Fasermaterials wird in einem Platintiegel verascht und geglüht. Verbleibt mehr als 1% Rückstand, so ist die Faser beschwert. Die Asche ist dann weiter zu untersuchen.

Ermittlung des Farbstoffes kann oft schon beim Behandeln der Faser mit Salzsäure geschehen.

Steiger und Grünberg benutzen zur quantitativen Bestimmung den bereits von Persoz vorgeschlagenen (s. oben) und zur Erlangung brauchbarer Resultate allein sicheren Weg der Ermittlung des Fibroïngehaltes. Zu diesem Zwecke bestimmen sie den Stickstoffgehalt, berechnen daraus das Fibroïn und aus letzterem das Rohseidengewicht. Da in der Seide noch Seidenleim und andere stickstoffhaltige Substanzen z. B. Ammonphosphat, Berlinerblau, Leim, stickstoffhaltige Farbstoffe vorhanden sein können, so empfehlen sie zur Entfernung solcher die zu untersuchende Probe einer Vorbehandlung zu unterziehen. Sie verfahren foldendermaassen[1]);

A. Quantitative Chargenbestimmung für Kouleuren. 1—2 g der zu prüfenden Seidenprobe behandelt man 2 Stunden mit kochender Seifenlösung (25—30 g im Liter).

Dabei werden entfernt: Die Farbstoffe, das Sericin (bei Souple und Ecru). Darauf wird die Probe mit kochender Sodalösung (1½° Bé. stark) behandelt unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, so dass das Bad immer auf gleicher Koncentration bleibt (dadurch werden die Ammonsalze der Charge entfernt).

[1]) Ausführliches in deren Brochüre loc. cit.

Vergleiche auch: Silbermann, quantitative Bestimmung der Beschwerungsmittel in Seide, Chem.-Ztg. **1896**, 472.

Die Seide wird jetzt komplett ausgewaschen, getrocknet und für die Stickstoffbestimmung verwendet. Diese wird nach der für diese Zwecke modificirten Kjeldahl'schen Methode ausgeführt.

Das reine Fibroïn (soll ca. 0,5—0,8 g betragen) wird in einem Rundkölbchen von ca. 200 ccm Inhalt mit 30—40 ccm konc. Schwefelsäure übergossen, etwas entwässerter Kupfervitriol zugegeben und 4—6 Stunden erhitzt. Die Aufschliessung ist beendigt, wenn sich die Flüssigkeit grün färbt; das Kölbchen wird von der Flamme entfernt, krystallisirtes Permanganat zugegeben bis die Flüssigkeit stark grün erscheint. Nach dem Erkalten verdünnt man vorsichtig mit Wasser, lässt wieder erkalten, giesst den Inhalt in ein kupfernes Destillationsgefäss, spült mit Wasser nach, übersättigt mit konc. Natronlauge, destillirt das Ammoniak in vorgelegte Säure über und titrirt die überschüssige Säure zurück.

1 Theil Stickstoff zeigt 5,455 Theile Fibroïn an (bei Annahme von 18,33% Stickstoff im Fibroïn).

Die Charge in Procenten (p) beträgt dann:

$$p = \frac{f-r}{r} \cdot 100$$

wo f = das Gewicht der gefärbten Seide
und r = Rohgewicht der Seide bedeutet.

Hierbei ist zu beachten, dass die Höhe einer Charge in Procenten, bezogen auf das konditionirte Rohseidengewicht, angegeben wird. Das Rohseidengewicht (r) besteht aus dem Fibroïn, Sericin und 11% Wasser, letzteres auf das Gesammtgewicht des Fibroïns und Sericins berechnet.

Man bezeichnet also eine Seide z. B. als 40% über pari chargirt, wenn in der Färberei aus 1000 g Rohseide 1400 g gefärbter Seide hergestellt werden.

Die Resultate werden nur genau, wenn der Degummirungsverlust der betreffenden Seide bekannt ist. Dieser kann beträchtlich wechseln. Die Mittel, wie sie in den Konditioniranstalten von Paris und Zürich gefunden worden, betragen:

	Weiss	Gelb
Italienische Seide	21,5%	24%
Japan -	20,0 -	—
China -	24 -	25 -
Canton -	24 -	—
Chappe	4%	

Für Japanseide wird man somit jeweils einen Degummirungsverlust von 20%, für gelbe, italienische Seide einen solchen von 24% voraussetzen.

Ist die Provenienz einer Seide nicht festzustellen, so wird man einen Degummirungsverlust von 22,5% annehmen. Der Fehler, der hierbei entstehen kann, ist für die Praxis in der Regel ohne Bedeutung.

B. Quantitative Chargenbestimmung für Schwarz[1]). Ca. 1 g der getrockneten Seide wird folgender Behandlung unterworfen.

1. Erwärmen mit 100 cc 1%-iger Salzsäure auf 60° C.; die mehr oder weniger roth gefärbte Lösung wird filtrirt. Diese Behandlung wird so oft wiederholt, bis die letzte saure Flüssigkeit nur noch ganz wenig roth gefärbt ist. 2 oder 3 maliges Digeriren genügt in der Regel; manchmal muss die Operation 4—5 mal vorgenommen werden.

2. Die Seide wird jetzt gut gewaschen und während 1 Stunde mit 100 ccm einer 2%-igen Sodalösung bei 30° C. digerirt. Auch diese Behandlung ist so lange zu wiederholen, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Eisenchlorid keine Berlinerblaureaktion mehr zeigt. Meist genügt ein zweites Sodabad.

3. Zuletzt kocht man die Seide 1½ Stunden in 100 ccm Seifenlösung (25 g Seife im Liter), wascht gut aus, trocknet und bestimmt den Stickstoff wie oben unter A angegeben.

Die verschiedenen Bäder sollen nicht in grösserer Zahl, als absolut nothwendig, gegeben werden, weil jede Filtration u. s. w. unvermeidliche Substanzverluste bringt, die das Endresultat stark beeinflussen. Da die Endreaktionen nicht immer leicht zu erkennen sind, ist demjenigen, der solche Analysen nicht häufig auszuführen in der Lage ist, die gleichzeitige Vornahme mehrerer Versuche zu empfehlen.

In manchen Fällen lässt sich niedere oder höhere Beschwerung durch das Mikroskop erkennen, wie Fig. 88 zeigt.

Bei schwächerer Beschwerung ersieht man noch, dass die Farbe von der Faser aufgenommen ist; bei stärkerer Beschwerung ist die Faser vollständig von der Beschwerungsmasse umhüllt und die Rinde erscheint fast dicker als der Faden.

C. Bestimmung des Décreusage der Seide[2]). Die Rohseide wird vielfach in betrügerischer Absicht durch Zusätze von Seife, Oele, Fette, Vaselin, Glycerin, Gummi, Gelatine, Mineralsalze wie: Borax, Phosphate, Silikate u. a. m. beschwert. Um solche Fälschungen ent-

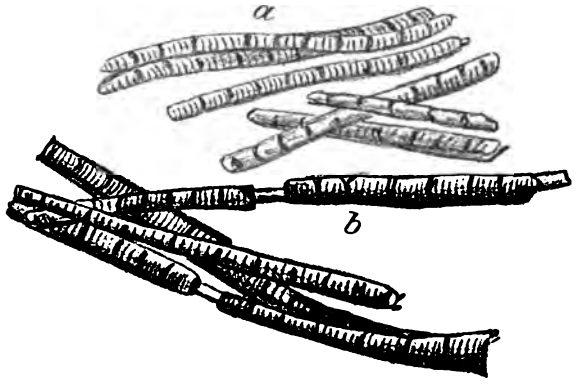
---

[1]) S. Gnehm und Blumer: Méthode pour le dosage de la charge des soies noires; Rev. G. Mat. Col. **1898**, 133.

[2]) Vergl. O. Meister: Ueber die Bestimmung des Décreusage der Seide. Zürich **1898**.

sprechend berücksichtigen zu können, ist die Bestimmung des Fibroïngehaltes vorzunehmen. Letzteres empfiehlt sich auch bei normaler Rohseide, einmal, um den Degummirungsverlust der Waare kennen zu lernen, sodann um die Beschaffenheit der Seide besser erkennen zu können. Entschälte Seide gestattet eine viel sicherere Beurtheilung als solche in der Bastverkleidung. Die Untersuchung lehnt sich am besten an die Behandlung an, welche die Seide in der Färberei durchzumachen hat, d. h. ein genau gewogenes Durchschnittsmuster wird in Seifenlösung gekocht. Dabei werden Seidenleim und allfällige Zusätze (wie die oben genannten) entfernt. In der Seidentrocknungs-Anstalt in Zürich wird

Fig. 91.



a) Seide mit 160—180% Beschwerung.
b) Seide mit 350—400% Beschwerung.

z. B. folgendermassen verfahren. Die Abkochung geschieht in einem 40 l Seewasser enthaltenden Kessel unter Zusatz von 625 g feinster Olivenölseife (sog. Marseillaner Seife); es sollen nicht mehr als $2^1/_2$ kg Seide auf einmal abgekocht werden. Die Lösung muss beständig in mässigem Kochen erhalten werden. Nachdem die Seide, vollständig vom Seifenwasser bedeckt, 25 Minuten gekocht hat, wird sie herausgenommen und gerungen, sodann zum zweiten Mal in eine gleiche, aber neu zubereitete Seifenlösung gebracht und darin nochmals 25 Minuten lang gekocht. Die Seide wird nun in reinem Wasser solange abgespült, bis dasselbe ganz klar bleibt. Hierauf wird die Seide ausgerungen und getrocknet. Als Décreusage wird diejenige Menge Seidengummi (oder andere der Seide fremde Bestandtheile) bezeichnet, welche 100 Theile vollständig trockner Seide verlieren, wenn sie nach obiger Vorschrift mit kochender Seife behandelt werden.

Zur Unterscheidung der echten Maulbeerbaumseide von

der wilden oder Tussahseide kocht Persoz die Faser eine Minute lang mit einer Chlorzinklösung von 45° Bé., welche die Maulbeerbaumseide löst, die Tussahseide aber kaum angreift.

D. Die Prüfung der Kunstwolle. Man versteht darunter ein Erzeugniss, welches aus alten und ungebrauchten Wollabfällen oder aus Abfällen wollener Gewebe hergestellt wird. Mit diesen werden meistens auch gebrauchte Seiden-, Leinen- und Baumwollfasern verarbeitet.

Die wesentlichen Sorten sind:

1. Shoddy. Wird aus langhaarigem Material, den Abfällen von ungewalkten Stoffen, alten Strümpfen u. dgl. versponnen.

2. Mungo. Ist kurzfaseriger und daher geringwerthiger als Shoddy und wird aus gewalkten Stoffen, also Tuchabfällen hergestellt. In der Regel muss für den Spinnprocess langfaseriges Material (Wolle oder Baumwolle) beigemischt werden.

3. Extrakt oder Alpaca ist Kunstwolle, welche durch Karbonisation aus halbwollenen Lumpen gewonnen wird.

Die Kunstwolle wird durch alkalische Laugen viel rascher angegriffen, quillt daher schneller auf als das noch unverletzte neue Wollhaar[1]). Zur quantitativen Untersuchung von Shoddywolle kocht man mit koncentrirter Natronlauge; Seide und Wolle lösen sich, Baumwoll- und Leinenfasern bleiben ungelöst, können somit gewaschen, getrocknet und gewogen werden. Um nun Wolle neben Seide zu bestimmen, behandelt man mit koncentrirter Schwefelsäure. Seide löst sich ziemlich rasch, die Wolle bleibt ungelöst. Man verdünnt stark mit Wasser, filtrirt durch ein Tuchfiltrum (dessen Fäden ziemlich grosse Intervalle haben), wäscht aus und wägt die Wolle.

Für eine bloss qualitative Prüfung wird eine Probe „Holzblau" gefärbt. Wolle färbt sich an, während Baumwolle und Seide fast ungefärbt bleiben. Die letzteren Fäserchen werden nun herausgelesen und mikroskopisch untersucht.

Handelt es sich um eine vollständige Analyse, so müssen noch Wasser und Fett bestimmt werden. Zur Ermittlung des Wassergehaltes wird eine gewogene Durchschnittsprobe bei 100° C. getrocknet.

Fettbestimmung. Die getrocknete Probe wird in einem Extraktionsapparat mit Petroleumäther behandelt; der Aether wird sorgfältig abdestillirt und das zurückbleibende Fett gewogen.

Eine quantitative Prüfung durch das Mikroskop kann ungefähr in folgender Weise ausgeführt werden. Man macht mit grösstmöglicher Sorgfalt einige Präparate des zu untersuchenden Objekts und achtet

---

[1]) Nach v. Höhnel (Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe) ist dieser chemische Unterschied nicht deutlich.

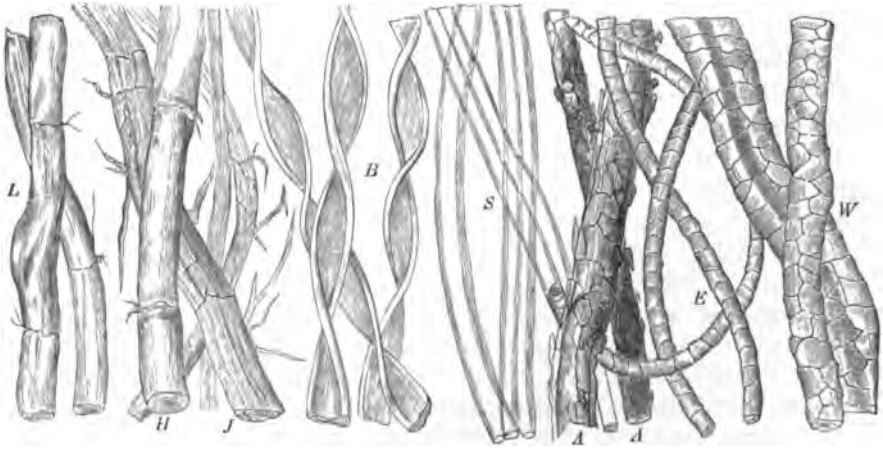
namentlich darauf, dass die einzelnen Gewebefasern möglichst parallel liegen. Man beobachtet bei 20—25facher Vergrösserung und notirt nun, wie viel von jeder Faserart auf allen Präparaten enthalten sind. In dieser Weise erhält man das ungefähre Mischungsverhältniss.

Unter dem Mikroskope zeigen die meisten Shoddysorten verschiedenfarbige Wollfäden, was beweist, dass die Haare keiner gemeinschaftlichen Färbeprocedur unterworfen waren. Der Durchmesser giebt ebenfalls Anhaltspunkte zur Unterscheidung von Wolle und Kunstwolle. Das Shoddyhaar ist nie so gleichförmig regelrecht gebaut, hat nie einen so konstanten Durchmesser als die frische Wolle; es verengt sich in seinem Verlauf allmählich oder plötzlich, erweitert sich dann mit einer unförmigen Ausbuchtung, um sich wieder zu verdünnen. An manchen Stellen sind die Schuppen verloren gegangen, an andern ist das Haar gezerrt, wodurch an diesen Stellen der Durchmesser des Wollhaares häufig unter sein gewöhnliches Maass herabsinkt, eine Breite von 0,01 mm und darunter gehört nicht zu den Seltenheiten. Auch die Länge der Wolle bietet einen weiteren Anhaltepunkt zur Erkennung der Shoddy.

III. Mikroskopische Prüfung der Gespinnstfasern.

Zur Erkennung und Unterscheidung der Fasern ist das Mikroskop ein wichtiges Hilfsmittel. Die mikroskopischen Bilder der technisch wichtigeren Gespinnstfasern werden durch folgende Reproduktion veranschaulicht.

Fig. 92.



L = Leinenfaser	*S* = Seide
H = Hanffaser	*A* = Alpakawolle
J = Jute(Dschute)faser	*E* = Elektoralwolle
B = Baumwollenfaser	*W* = Schafwolle

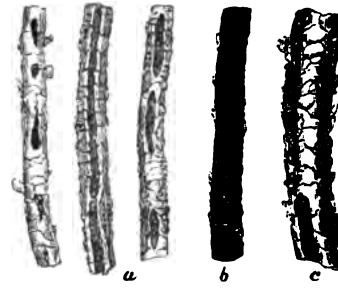
Fig. 93.

Vicunawolle
200 mal vergr.

Fig. 94.

Mohairewolle
200 mal vergr.

Fig. 95.



Alpakawolle
a und *b* 100 mal vergr., *c* 200 mal vergr.;
a und *c* weisse, *b* schwarze.

Fig. 96.

Seide (*S*) und Wolle (*W*)
300 mal vergr.

Fig. 97.

Wolle (*W*) mit
Baumwolle (*b*)
30 mal vergr.

Fig. 98.

Seide (*S*) und
Wolle (*W*)
30 mal vergr.

IV. Seidenbaumwolle und künstliche Seide.

Seidenbaumwolle (mercerisirte Baumwolle, Natronbaumwolle). Man versteht darunter Baumwolle, welche in Form von Garn oder Gewebe in gespanntem (gestrecktem) Zustande der Behandlung mit starken Alkalien und einem unmittelbar darauf folgenden Waschprocess unterworfen wird. Das Erzeugniss gewinnt durch diese Manipulation einen krachenden Griff und einen seidenartigen Glanz, der sich selbst beim Lagern bezw. längeren Gebrauch erhält. Die Veränderungen, welche die Faser hierbei erleidet, sind wahrscheinlich zweierlei Art[1]). Es bildet sich zunächst unter Aufquellen Cellulosenatron, ein leicht dissocirbares Salz, das beim Auswaschen Aetznatron verliert, aber nicht in unveränderte Cellulose, sondern in ein Cellulosehydrat übergeht, welches für die Aufnahme von Farbstoffen und Beizen befähigter ist als das Ausgangsmaterial (die Baumwolle). Die ursprünglich plattgedruckte,

[1]) Vergl. Dr. A. Fraenkel und Prof. Dr. P. Friedländer; „Mittheilungen d. technol. Gewerbe-Museums", Wien 1898.

spiralig gewundene Faser ist hierbei in eine cylindrische, gerade übergegangen und die Cuticula ist weggeschafft, theils gelöst, theils mechanisch abgesprengt worden. Auf den letzteren Umstand ist wohl hauptsächlich der seidenartige Glanz zurückzuführen.

Die mercerisirte Baumwolle zeigt auch eine beträchtliche Zunahme der Festigkeit, die 30—40 %, in besonders günstigen Umständen noch mehr betragen kann.

Friedländer hat bei mehreren Versuchen folgende Unterschiede in der Zugfestigkeit und Dehnbarkeit zwischen nicht mercerisirtem und mercerisirtem Garn konstatiren können.

	Versuch	Festigkeit in g	Dehnung in mm
Nicht mercerisirtes Garn	1	360	20
- - -	2	356	20
- - -	3	360	22
Mercerisirt mit wässeriger Lauge von 35° Bé.	1	530	44
- - - - - -	2	570	40
- - - - - -	3	559	35

Das mikroskopische Bild der mercerisirten Baumwolle ist von dem eines nicht präparirten Baumwollhaares auffallend und typisch verschieden. E. Hanausek[1]) untersuchte einen weissen Strähn No. 160, einen citronengelben Strähn No. 160, einen blauen Strähn No. 100, zwei rothe Strähne No. 80 und 120, einen grünen Strähn No. 100 und einen lichtdrapfärbigen Strähn No. 240, ferner einen violetten, blauen und graubraunen Satin und macht über die Ergebnisse folgende Mittheilungen.

Bezüglich des weissen Garnes ist insbesondere zu bemerken, dass diese Sorte nicht nur durch einen hohen seidigen Glanz, sondern auch durch den krachenden Griff der Seide ausgezeichnet ist.

Die dem weissen Garne entnommenen, mercerisirten (in Wasser präparirten) Baumwollhaare erscheinen zumeist gestreckt, schlicht, also an nur kurzen Strecken oder gar nicht korkzieherartig gewunden, im Ganzen massig, knorrig oder wulstig, aber nicht tonnenförmig gequollen (Fig. 99, 100 und 101). Diejenigen Haare, welche die bekannte schraubenartige Windung haben, sind weitlumig und histologisch wenig verändert (Fig. 102). Die Haare der äusseren Schichten des Garnes zeigen in Folge der grösseren Torsion Längsfalten, die Haare in den inneren Lagen häufig nach der Breitseite Quetschfalten.

[1]) Prof. Ed. Hanausek, Mittheilungen aus dem Laboratorium für Waarenkunde der Wiener Handels-Akademie, **1897**, 144. — Ueber appretirte mercerisirte Baumwolle von Prof. Ed. Hanausek und Docent K. Zaloziecki, Dingler's Journ. **1898**, 307, S. 180. — S. auch: Dr. A. Buntrock, Prometheus **1897**, S. 676, 689; Dr. H. Lange, Färber-Ztg. **1898**, 234; D.R.P. 97664.

Die Oberfläche der Fasern lässt oft eine intermittirende Doppelstreifung und eine Körnelung (Fig. 101) erkennen. Die Cuticularschicht ist meist ganz demolirt. Das Lumen der Fasern ist streckenweise sehr verbreitert, dann wieder kaum als schmaler Streifen oder als dunkle

Fig. 99.

Fig. 100.

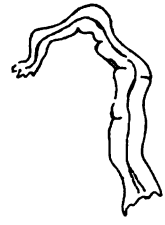


Fig. 101.

Linie kenntlich, oder es verschwindet ganz. Die breiteren Stellen des Lumens sind häufig (im ungefärbten Haare) wie mit einer granulirten Masse erfüllt (Fig. 99, 101 und 104). Im polarisirten Lichte treten keine von der naturellen Baumwolle verschiedene Erscheinungen auf. Die Breite der Haare ist 20 bis 37 μ; im Mittel 20 μ.

Fig. 102.

Fig. 103.

Fig. 104.

Das mikrochemische Verhalten der mercerisirten Baumwolle (Natronbaumwolle) zeigt einige hervorragende Erscheinungen. Wird die Natronbaumwolle in frisches Kupferoxydammoniak eingelegt, so tritt eine schwache Quellung ein; solche Haare, welche vorher kein Lumen erkennen liessen, werden oft weitlumig (Fig. 103 und 104).

Allein die Quellung zeigt nicht die bekannte tonnenförmige Schwellung und nicht das streckenweise Einschnüren des naturellen Haares; es entsteht kein faltiger Schlauch und aussen keine Ablösung von Fragmenten der Cuticula.

Die Faser zeigt im Längsverlaufe ein wechselnd weites Lumen, entsprechend der ursprünglichen korkzieherartigen Windung des Haares; die Enden werden trichterförmig aufgetrieben (Fig. 103 und 104); andere Haare wieder haben auch nach der Quellung ein unterbrochenes Lumen.

Die Wand der Haare besitzt manchmal eine zarte Streifung (Fig. 103).

Jod-Jodkalium und Schwefelsäure reagiren blau. Chromsäure und Salzsäure bedingen keine wesentlichen Veränderungen.

Nitrirte Baumwollhaare (Schiessbaumwolle) sind dickwandig, englumig oder ganz ohne Lumen.

Ihre Festigkeit und Elasticität zeigt gegenüber der unveränderten Baumwolle eine Abnahme, was aus dem Vorhandensein von Deformationen an den Haaren geschlossen werden kann. Die Natronbaumwolle hat die gegentheiligen Eigenschaften. Jod-Jodkalium und Schwefelsäure reagiren auf Nitrobaumwolle gelb bis bräunlich, und 70 %-ige Schwefelsäure ruft keine Veränderung hervor.

Künstliche Seide (Chardonnet-Seide, Lehner-Seide). Zur Darstellung der künstlichen Seide wird feuchte Nitrocellulose in Aetheralkohol gelöst und das so gewonnene filtrirte Kollodium durch Kapillarröhrchen gepresst. Hierbei entstehen sehr feine Fäden, die noch feucht in grösserer Zahl durch Zusammenkleben vereinigt und, nachdem sie eine Drehung erhalten, in Strangform umgewandelt werden. Um diesem Erzeugniss die durch die Natur des Ausgangsmaterials bedingte Explosivität zu nehmen, unterwirft man es dem sogenannten „Denitrirungsprocess", d. h. einer Behandlung mit Schwefelammonium, wodurch der grösste Theil des Stickstoffs entfernt wird.

Die künstliche Seide ist der Naturseide ähnlich; sie stellt einen ungleichmässigen, ziemlich dicken Faden dar von abgeplattetem Aussehen. Der Durchmesser ist im Mittel 70 bis 80 μ, ist also ca. viermal grösser als der von echter Seide und $1^1/_2$ bis zweimal grösser wie der von wilder Seide[1]). Messungen über Stärke etc. ergeben folgende Zahlen[2]):

	Titer	Stärke	Dehnbarkeit
Kunstseide	60 Den.	69 g	155 mm auf 1 m
-	65 -	83 -	171 - - -
Trame	60 -	214 -	189 - - -

[1]) Silbermann, Lehne's Färber-Ztg. **1892/93**, 315.

[2]) Dr. E. Herzog, Lehne's Färber-Ztg. **1894/95**, 50. S. auch O. Schlesinger, Papierztg. **1895**, 1578.

Das spec. Gewicht ist ca. 13 % höher als das der natürlichen Seide. — Die Chardonnet-Seide besitzt einen hohen, aber mehr metallischen Glanz als wie Naturseide, ist nicht so weich und geschmeidig, viel schwerer, bedeutend weniger elastisch, hat ein trockenes, strohiges „Toucher", es fehlt der eigenthümliche krachende Griff; sie zeigt geringere Festigkeit. Ein Uebelstand besteht darin, dass sie keine heissen Bäder erträgt. Zu den künstlichen Farbstoffen zeigt sie grosse Affinität. Die Beachtung dieser Eigenschaften genügt in der Regel, um Kunstseide von echter Seide zu unterscheiden. Es gibt aber noch andere Erkennungsmerkmale. Beim Verbrennen zeigt die erstere das charakteristische Verhalten der vegetabilischen Fasern. Die Lösung in Kalilauge wird gelb, die der echten Seide farblos. Kunstseide wird von einer alkalischen, glycerinhaltigen Kupferlösung[1]) nicht gelöst. Dieses Verhalten gestattet eine quantitative Trennung der künstlichen von der echten Seide. Unter dem Mikroskop erscheinen die Fasern regelmässiger und dicker als die der Naturseide. Schliesslich giebt eine Stickstoffbestimmung werthvolle Anhaltspunkte. Kunstseide enthält nur geringe Mengen (meist viel unter 1 %), echte Seide dagegen ca. 18,33 % Stickstoff.

Vandura-Seide (Gelatine-Seide). Unter dieser Bezeichnung ist neuerdings ein Erzeugniss erschienen, dessen technische Anwendung noch nicht über die Grenzen des Versuchsstadiums hinausreicht. Dieses Fasermaterial wird nach dem Verfahren von A. Millar aus Gelatine und Formaldehyd bereitet. Die Fasern besitzen geringe Elasticität, brechen sehr leicht, zeigen Glasglanz und erweichen beim Erwärmen (werden deshalb durch ein Bügeleisen platt gedrückt). Beim Verbrennen zeigen sie den charakteristischen Geruch der verbrennenden Hornsubstanz, sind also leicht von Chardonnet-Seide zu unterscheiden. Die Fasern sind dicker als die der guten, selbst die der Tussah-Seide. Das Verhältniss des Durchmessers ist etwa wie

$3—3\frac{1}{2} : 13$ für gute Seide,
$6 : 13$ für Tussahseide.

Die Fäden sind von grosser Regelmässigkeit; sie übertreffen in dieser Beziehung die Naturprodukte und selbst die Chardonnet-Seide. Die Unterscheidung von echter Seide und Kollodiumseide gelingt am besten mit Jodlösung[2]). (Reagens: 1 KJ in 100 H_2O gelöst und der Lösung J im Ueberschuss zugesetzt.)

Echte Seide wird hellbraun bis gelbbraun.

---

[1]) Herstellung der Lösung; 10 g Kupfervitriol werden in 100 g Wasser gelöst, 5 g reines Glycerin hinzugefügt und darauf so viel Kalilauge, bis der anfänglich entstehende Niederschlag wieder gelöst ist (Färberztg. **1894/95**, 201).

[2]) Privatmittheilung von Prof. Dr. C. Hartwich.

Kollodiumseide wird schwarzviolett bis schwarz.

Gelatineseide wird dunkelviolett.

Bringt man die gefärbten Fasern dann in Wasser, so wird:

Kollodiumseide durch blau bald farblos, während die beiden anderen die Farbe bewahren. Nach mehreren (2) Stunden sind sie aber ebenfalls entfärbt.

Die Gelatineseide quillt um ca. 50 % auf.

Pauly-Seide (D.R.P. 98642), hergestellt aus einer Cellulose-Kupferammoniaklösung, die unter Druck in die Spinnapparate gepresst wird. Die austretenden Fäden koaguliren in der sie umgebenden Schwefelsäure.

Festigkeit der künstlichen Seiden:

Maulbeerseide mit 100 angenommen (Tussah 126):	
Chardonnet-Seide	44 %
Vivier-Seide	24 -
Lehnerseide	68 -
Pauly-Seide	45—50 %

Breite der Fasern[1]), im Wasser liegend gemessen:

bei Chardonnet-Seide im Mittel	45—60 μ	Maximum	100 μ
- Fismes- - - -	40—80 μ	-	120 μ
- Lehner- - - -	60—90 μ	-	135 μ
- Gelatine- - -	60—80 μ	-	85 μ
- Pauly- (Seidencellulose) - - -	40—50 μ	-	75 μ
- echter - - -	9—15 μ	-	20 μ

Süvern[2]) giebt folgende Uebersicht der zur Untersuchung von Natur- und Kunstseide dienenden Reaktionen:

---

[1]) K. Hassack, Oesterr. Chem.-Ztg. **1900**, 1. Alle künstlichen Seiden quellen, in Wasser auf den Objektträger gebracht, ganz bedeutend auf und zeigen eine Dickezunahme von $^1/_3$—$^1/_2$ der Breite im trockenen Zustande. Echte Seide verändert sich nicht im Wasser.

[2]) Dr. C. Süvern, Die künstliche Seide etc. Berlin, Julius Springer **1900**.

Uebersicht der zur Unterscheidung von Natur-

Reaktion	Chinarohseide	Tussahseide
1. Koncentrirte Kalilauge	wird gelöst schon bei leichtem Erwärmen	wird gelöst in der Siedehitze
2. 40 %-ige Kalilauge	wird angegriffen bei 65°, löst sich vollkommen bei 85°	quillt bei 75°, löst sich bei 120°
3. Chlorzinklösung	klar gelöst bei 120°	klar gelöst bei 135°
4. Alkalische Kupferglycerinlösung	löst sich schon bei gewöhnl. Temperatur in ½ Std. auf	kaum merkbar angegriffen
5. Lösung von Kupferoxydammoniak	bis auf einen schleimigen Rest gelöst	nicht angegriffen
6. Ammoniakalische Nickellösung	löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch auf	auch beim Kochen nicht angegriffen
7. Fehling'sche Lösung	löst sich beim Kochen leicht auf	löst sich beim Kochen auf
8. Koncentrirte Salpetersäure	greift schon in der Kälte stark an, löst auf beim Kochen	
9. Chromsäure 20 %	löst sich in der Siedehitze	wird in der Siedehitze stark angegriffen aber nicht gelöst
10. Millon'sches Reagens	geben beim Kochen eine violette Färbung	
11. Jodlösung	starke Braunfärbung	schwache Braunfärbung
12. Diphenylaminsulfat	schwache Bräunung	stärkere Bräunung
13. Brucinsulfat	schwache Bräunung	
14. Geschmack	spröde	hart und scharf
15. Wassergehalt (Verlust bei 99°)	7,97 %	8,26 %
16. Wasseranziehung nach 43 Stunden	2,24 %	5,00 %
17. Verhalten bei 200° und Gesammtgewichtsabnahme	stark gebräunt, zerreibbar 11,15 %	kaum verändert, schwer zerreibbar 11,21 %
18. Aschengehalt	0,95 %	1,65 %
19. Gehalt an Stickstoff	16,60 %	16,79 %

und Kunstseide dienenden Reaktionen.

Chardonnet'sche Kunstseide (Besançon)	Chardonnet'sche Kunstseide (Spreitenbach)	Lehner'sche Kunstseide	Pauly'sche Kunstseide	Vandura-Seide
quellen nur mehr oder minder unter schwächerer oder stärkerer Gelbfärbung.			widerstehen am besten	
zeigen mehr oder minder Quellung und Gelbfärbung ohne sich zu lösen				
klar gelöst bei 140°	klar gelöst bei 145°	klar gelöst bei 140°	klar gelöst bei 180°	
ohne jede Einwirkung				
bleiben auch in der Siedehitze vollständig unangegriffen				
auch beim Kochen nicht angegriffen				
bleiben vollkommen unangegriffen				
bleiben in der Kälte längere Zeit unverändert, lösen sich beim Kochen glatt auf				
lösen sich alle in der Siedehitze glatt auf				
zeigen auch beim Kochen keine Veränderung				
anfangs Bräunung, die bald in starke Blaufärbung übergeht			zeigt keine Veränderung	
starke Blaufärbung (Nitroreaktion)			keinerlei Färbung	
starke ziegelrothe Färbung			keinerlei Färbung	
weich	weich	weich	sehr weich	
10,37 %	11,17 %	10,71 %	10,04 %	13,02 %
5,64 %	5,77 %	5,97 %	6,94 %	
blau-schwarze Färbung und verkohlt, schwer zerreibbar			braun gefärbt, sehr leicht zerreibbar	braun gefärbt, nicht verkohlt, sehr leicht zerreibbar, 18,76 %
43,65 %	45,30 %	37,27 %	11,65 %	
1,60 %	1,03 %	1,43 %	0,096 %	
0,15 %	0,05 %	0,07 %	0,13 %	

Untersuchung der Appreturmittel[1]).

Durch den Bleichprocess werden die fremden Substanzen, welche der Faser von Natur aus zukommen oder im Laufe der Verarbeitung an ihr haften bleiben, entfernt. Das Gewebe verliert an Gewicht, wird lumpig, unansehnlich. Um den Gewichtsausfall zu decken und der Waare einen gewissen Griff und gefälliges Ansehen zu geben, wird sie der Appretur unterworfen. Die Operationen des „Zurichtens" oder „Appretirens" sind zweierlei Art.

a) Die Gewebe werden mit verschiedenen Substanzen imprägnirt; b) sie werden mechanischer Behandlung unterzogen.

Die wichtigsten Substanzen, welche zur Appretur benutzt werden, sind:

1. Weizen-, Kartoffel-, Reis-, Maisstärke; Mehl; Dextrin und andere Stärkepräparate wie Kollodin, Apparatin; arabischer Gummi, Traganth, Pflanzenschleim, Abkochungen von Flechten (isländisches Moos), von Algen (Karragheen, Agar-Agar u. a. m.); Leim, Gelatine. Diese Stoffe sollen die Gewebe hart und steif machen;

2. um Weichheit und Glanz zu erzeugen benutzt man Oele (z. B. Türkischrothöl), Talg, Stearin, Paraffin, Seife, Wachsarten etc.;

3. hygroskopische Substanzen, wie Glycerin, Ammonsalze, Chlormagnesium, Zinksalze u. s. w., die den harten Griff der mit Stärke u. dgl. imprägnirten Stoffe mildern sollen;

4. als eigentliche Beschwerungsmittel kommen Kaolin, Chinaclay, Kalk-, Baryt- und Bleisalze und Traubenzucker in Betracht;

5. um die Appreturmassen zu färben, verwendet man Ultramarin, Berlinerblau, Smalte, Ocker, Indigokarmin, künstliche organische Farbstoffe; ferner um den Stoffen metallischen Glanz zu geben: Metalle oder Schwefelmetalle in Form feiner Pulver;

6. Thonerde- und Magnesiumsalze, ferner Lösungen von Kautschuk u. dgl. (dienen zum Wasserdichtmachen);

7. um Stoffe schwer verbrennlich zu machen, benutzt man vorzugsweise wolframsaures Natron, dann auch Ammonsalze (phosphorsaures Ammoniak), Borax, Magnesiumsalze, Silikate etc.;

8. Salicylsäure, Kampher, Borsäure u. s. w. sollen Pilz- und Schimmelbildung verhindern.

Die meisten dieser Appreturmittel werden für baumwollene und gemischte, Baumwollfaser enthaltende Gewebe benutzt.

---

[1]) Ausführlicheres s. Depierre, Traité élementaire des apprêts etc. S. 464; Herzfeld, Die techn. Prüfung der Garne und Gewebe, 1896.

Für wollene Gewebe kommen Leim, Albumin, Dextrin, Stärke, Algen, Wasserglas etc. in Betracht.

Zum Appretiren der Seidenstoffe verwendet man Gummi (Traganth- und arabischen Gummi), Flohsamenschleim, Schellack, Gelatine etc.

Die Anwesenheit von Appreturmasse in einem Gewebe, ob sie nur einseitig aufgetragen oder die Faser durchdringt, ist bei einiger Uebung unschwer zu erkennen, namentlich wenn man zur Untersuchung eine Lupe benutzt. Stäubt ein Gewebe beim Zerreissen, so deutet dies bereits das Vorhandensein grösserer Mengen an fremden Stoffen an.

Zur chemischen Prüfung verfährt man folgendermassen.

Feuchtigkeitsbestimmung. Ein abgewogenes Stück des zu untersuchenden Gewebes wird bei 100° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Da die trockne Faser begierig Wasser aufsaugt, muss das Abwiegen in gut verschliessbaren Glasgefässen vorgenommen werden.

Bestimmung der fremden Substanzen. Ein gewogener und gut getrockneter Abschnitt von ca. 25 qcm Grösse wird bei Siedhitze mit einer Abkochung von Malz in destillirtem Wasser behandelt, dann gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Gewichtsdifferenz entspricht der Menge der fremden Substanzen. Es können nach dieser Behandlung allfällig vorhandene unlösliche Seifen zurückgeblieben sein. Man erhitzt deshalb nochmals mit verdünnter Säure, wäscht, trocknet und wiegt.

Um die Natur und ungefähre Menge der anwesenden Substanzen kennen zu lernen, wird das Gewebe mehrere Stunden mit Wasser gekocht. Die Verdickungsmittel, die löslichen Salze, die erdigen Bestandtheile werden hierbei von der Faser entfernt. Die Flüssigkeit wird abgegossen und filtrirt. Rückstand und Filtrat gelangen getrennt zur Untersuchung.

Prüfung des Filtrats. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade koncentrirt. Geben einige Tropfen davon mit Jodtinktur versetzt eine blaue bis rothviolette Färbung, so ist dadurch die Anwesenheit von Stärke nachgewiesen.

Die stärker koncentrirte Lösung wird mit dem 2 — 3 fachen Volumen Alkohol vermischt, dadurch werden gewisse Salze, sodann Leim, Dextrin und Gummi gefällt.

Leim wird aus der wässerigen Lösung auch durch Tanninlösung ausgefällt.

Da Gummi links, Dextrin rechts polarisirt, so lässt sich die Anwesenheit des einen oder des andern mit Hilfe des Polarisationsapparates entscheiden.

Wird eine wässerige Gummilösung mit Bleiessig versetzt, so fällt Gummi aus. Enthält eine Lösung gleichzeitig Gummi und Dextrin, so

fällt Bleiessig bei gewöhnlicher Temperatur Gummi, in der Wärme beide aus. Ist bei einem solchen Versuche kein Niederschlag entstanden und enthält die Flüssigkeit doch einen organischen Körper, so ist wahrscheinlich Karraghenmoos u. dgl. vorhanden.

Durch Erwärmen einer Probe der koncentrirten Lösung mit etwas Salzsäure auf dem Wasserbad und Prüfen mit Fehling'scher Lösung ist das Vorhandensein von Zucker zu erkennen.

Eine andere Probe wird zur Trockne verdampft und mit Kaliumbisulfat versetzt. Auftretender Akroleïngeruch weist auf Glycerin hin.

Untersuchung des Rückstandes. Dieser enthält die in Wasser unlöslichen Beschwerungsmittel, wie Gyps, Baryumsulfat, Chinaclay u. s. f.

Die mineralischen Bestandtheile der Appreturmasse werden in gewöhnlicher Weise durch Untersuchung der Asche ermittelt.

Prüfung auf Fett und Kolophonium. Man kocht einen kleinen Abschnitt mit Soda und filtrirt. Durch Zusatz von Säure zum Filtrat entsteht eine auf der Oberfläche sich ansammelnde Schicht von Fettsäure, während bei Anwesenheit von Kolophonium sich ein Niederschlag von Silvinsäure bildet.

Zur quantitativen Fettbestimmung extrahirt man eine gewogene Probe im Soxhlet und bestimmt das Gewicht des Verdampfungsrückstandes.

Alphabetisches Register.

Zur Beachtung:

Was nicht beim Buchstaben C zu finden ist, suche man unter K, da nach der neueren Rechtschreibung häufig dieser Buchstabe statt C gesetzt ist.

Den Seiten-Citaten des zweiten und dritten Bandes ist eine II bezw. III vorgesetzt.

A.

Abbinden von Cement 650, 659.
Abbluten von Farbstoffen III 826.
Abbrände von Rohschwefel 259, von Gasschwefel 260, von Schwefelkies 261, von Zinkblende 262.
Abdampfen 26.
Abdampftrichter 26.
Abel's Petroleumprüfer III 18, 58.
Abfallsäuren vom Nitriren etc. 294, von Reinigung von Steinkohlentheerölen II 718.
Abfallsalz von der Salpeterfabrikation 475.
Abnutzungsfähigkeit von Thonwaaren 537, von Cement 675.
Abrastol III 505, 523.
Absorptionsflasche für Säuregase 267.
Absorptionsgrösse des Bodens 796.
Absorptionsspektren von Farbstoffen III 968.
Absüssspindel III 316.
Absüsswässer d. Zuckerfabriken III 315.
Abtreiben von Silber II 123, von güldischem Blei II 150.
Abwägen 22, von Metallproben II 112.
Abwässer 762, Klassifikation 762, Proben 764, Vorprüfung 766, Untersuchung im Laboratorium 767, suspendirte Stoffe 768, Oxydirbarkeit 769, Alkalien 770, freie Säure 771, Ammoniak 771, Salpetrige Säure 772, Salpetersäure 773, Organischer Stickstoff 776, Albuminoid-Ammoniak 776, Schwefelwasserstoff 777, Chlor 777, Mineralstoffe 778, Eiweiss, Zucker etc. 778, Sauerstoff 779, Kohlensäure 780, Auswurfstoffe 781, Leuchtgasbestandtheile 782, Haltbarkeit (Gährungsfähigkeit) 782, Mikroskopische und bakteriologisch. Untersuchung 783, Schädlichkeit 784 (für Fischzucht 785, für Viehzucht 786, für gewerbliche Zwecke 788, für den Boden etc. 789).
Acetanilid III 652.
Aceton II 472, III 653, 694, 788.
Acetylen II 705.
Acetylenblau III 862.
Acetylzahl bei Fetten III 97, 123, bei Harzen III 184, bei ätherischen Oelen III 257.
Acidimetrie 82, jodometrische 109.
Aconitextrakt III 213.
Acridinfarbstoffe III 919, s. Akridin.
Acrolein, Nachweis, III 157.
Adhäsionsfestigkeit von Cement 670.
Adsorption bei Niederschlägen 29.
Aepfelsäure im Wein III 500, 519.
Aepfelsaures Eisenextrakt III 214.
Aether (Aethyläther) III 655, als Denaturirungsmittel III 426.
Aetherische Oele III 252, physikalische Eigenschaften III 252, spec. Gewicht III 253, optisches Drehungsvermögen III 253, Löslichkeit III 253, Erstarrungspunkt III 254, fraktionirte Destillation III 255, chemische Untersuchung III 256, Säurezahl, Verseifungszahl, Esterzahl III 256, Nachweisung freier Alkohole (Acetylirung) III 257, von Aldehyden III 258, von Phenolen III 259, 262, von Eugenol III 260, von Isosulfocyanallyl III 263, von Blausäure III 264, von Chlor III 265, von Spiritus III 265, von fetten Oelen III 266, von Mineralölen III 266, von Terpentinöl III 267.
Abscheidung ätherischer Oele aus Branntwein und Likören III 435.
Aetherverfahren zur Trennung von Thonerde und Eisen II 10.
Aetherzahl bei Fettuntersuchungen III 94, bei Wachs III 148.
Aethyläther III 655.
Aethylanilin III 764.
Aethylblau III 917.
Aethylbromid III 657.
Aethylbutyrat III 657.
Aethylen, Trennung von Benzol II 585, s. a. Kohlenwasserstoffe, schwere.
Aethylenblau III 908.
Aethylgrün III 877.

Aethylorange 73, 77.
Aethylviolett III 884, 936.
Aetzalkalien, Bestimmung neben kohlensauren, 74, in Rohsoda 371, in Handelssoda 409, in kaustischer Soda 412, in Bleichlaugen 453.
Aetzkalk, Bestimmung 74, 369, 427, 613, genaue Analyse 614, technische Prüfung 614.
Aichung von Gefässen für Maassanalyse 39, s. a. Kalibriren.
Akridinfarbstoffe III 919.
Akridingelb III 920, 948.
Akridinorange III 920, 948.
Akroleïn, Nachweisung III 157.
Alaun 558.
Alaunfestigkeit von Ultramarin II 801.
Albuminoid-Ammoniak 694, 726, 796.
Aldehyd, Best. in ätherischen Oelen III 258, in Wein III 502, in Branntwein III 452, in Essig III 465, Untersuchung von Aldehyd III 658.
Alizarin III 897, 954, 971.
Alizarinamid III 971.
Alizarinblau III 904, 930.
Alizarinblauschwarz III 906, 932.
Alizarinbordeaux III 902, 956.
Alizarinbraun III 966.
Alizarincyanin III 902, 930.
Alizarincyaningrün III 903, 954.
Alizarincyaninschwarz III 903.
Alizarindunkelgrün III 954.
Alizaringelb III 841, 843, 901, 922, 946, 950.
Alizaringranat III 901.
Alizaringrün III 905, 911, 952.
Alizarinindigoblau III 905, 930.
Alizarinkardinal III 901.
Alizarinmarron III 901, 956.
Alizarinorange III 901, 946.
Alizarinroth S III 901.
Alizarinrothbraun III 966.
Alizarinsaphirol III 938.
Alizarinviridin III 902.
Alizarinschwarz III 905, 906, 930.
Alkaliblau III 887, 934.
Alkalibraun III 874, 966.
Alkaliechtheit von Farbstoffen III 826.
Alkalien, Best. in Bleichlaugen 453, in Thon 510, in Glas 590, in Portland-Cement 641, in Eisenerzen II 22, in Seife III 133, Wirkung auf Glas 576.
Alkalifarbstoffe III 813.
Akaligelb III 853, 874, 950.
Alkalimetrie 82.
Alkalinität des Wassers 759, 770, des Rübensaftes III 314.
Alkaliviolett III 885, 934.
Alkaloide in Bier III 553.
Alkohole, Best. in ätherischen Oelen III 257, in vergohrener Maische III 411, in Branntwein und Likör III 435, in Essig III 464, in Wein III 472, 528, in Bier III 547.
Alkohol, specif. Gewicht, Tafel von Windisch III 528.
Alkoholausbeute zur Zuckerbestimmung III 394, 396.
Alkoholometrie III 421, 528.
Allihn's Tabelle für Bestimmung von Dextrose (Traubenzucker) III 429.
Alpaca (Kunstwolle) III 1044.
Aluminate, Titrirung 72, s. a. Natriumaluminat.
Aluminium des Handels, Analyse II 349.
Aluminium, Bestimmung in Eisen II 79, in Bronzen II 246, in Handelsaluminium II 351.
Aluminiumlegirungen II 355.
Aluminiumlothe II 357.
Aluminiumsalze s. Thonerde etc.
Amalgame, Untersuchung II 174.
Amaranth III 839.
Ameisensäure III 660, Nachw. in Branntwein III 438.
Amethystviolett III 915.
Amidoazobenzol III 832.
Amidoazofarbstoffe III 832.
Ammoniacum (Gummiharz) III 190.
Ammoniak als Normalflüssigkeit 91, Nachweis u. Best. in Soda 408, in Luft 693, in Wasser 722, 771, im Boden 805, in Leuchtgas II 619, in Gasreinigungsmasse II 671, in Gaswasser II 671, (freies u. schwach gebundenes II 673, Gesammt- 674, vollständige Analyse des Gaswassers 677), in Ammoniumsulfat II 691, in Acetylen II 708.
Ammoniak, albuminoides 694, 726, 776.
Ammoniak, flüssiges (komprimirtes) II 687.
Ammoniakflüssigkeit, sp. Gew. II 686, s. a. Salmiakgeist.
Ammoniaksalpeter II 464, 695.
Ammoniaksalze II 690, Sulfat II 437, 691, Salmiak II 693, Karbonat II 694, Nitrat II 695, Rhodanür II 696.
Ammoniaksodafabrikation 386.
Ammoniakstickstoff in Düngmitteln II 384.
Amsler-Laffon's Apparat zur Prüfung von Cement 666.
Amylacetat III 661.
Amylacetatlampe für Photometrie II 636.
Amylnitrat III 662.
Analysen, Berechnung 177.
Ananasäther III 658.
Anemometer 158, Péclet's 159, Differentialanemometer 160.
Angerstein's Probestecher 16.
Anhydrid, siehe Schwefelsäure, rauchende.
Anilin, reines III 745.
Anilin für Blau III 751, für Roth III 753, Bestimmung neben Toluidinen III 755, 756, Best. in Methylanilin III 763, in Aethylanilin III 765.
Anilinblau III 886, 971.
Anilinöl III 744, technisches III 749.
Anilinsalz III 746, 752, als Reagens auf verholzte Faser III 1027.
Anilinviolett s. Methylviolett etc., Unterscheidung von französischem Purpur III 1011.
Ansiedeprobe für Silber II 115, für Gold II 147.
Anthracen II 739, III 741, Verunrein. II 743.
Anthracenblau III 903.
Anthracenbraun III 964.
Anthracenfarbstoffe III 897.
Anthracengelb III 842, 946.
Anthracenroth III 854, 960.
Anthracensäurebraun III 964.
Anthrachinon III 785.
Anthrachinonschwarz III 924.
Anthracitschwarz III 932.
Anthragallol III 901.
Anthrapurpurin III 899.
Antimon in Eisenerzen, Nachw. II 4, Best. II 22, in Eisen II 89, in Kupfer II 225, Trennung von Zinn II 286, 288, 307, Erze des Antimons II 304, Bestimmungsmethod. II 304, specielle Methoden II 308, Antimon des Handels II 309.
Antimonblei (Hartblei) II 264.
Antimonhaltiger Bleiglanz II 253.
Antimonlegirungen II 310.

Antimonpräparate II 310.
Antimonzinnober II 735.
Apolloroth III 835, 960.
Aposafranine III 917.
Appretur in Seide III 1037.
Appreturmittel, Untersuchung III 1054.
Arabisches Gummi in Wein III 496.
Arachinsäure III 111.
Aräometer 150, von Twaddell 151, von Baumé 150, 154, 155, Differentialaräometer 156, Bestimmungen des internationalen Kongresses 157.
Aräometrische Gerbstoffbestimmung III 573.
Aräometrische Zuckerbestimmung III 294.
Aräopyknometer 156.
Arak III 460.
Argentan II 389.
Arnicagelb III 871.
Arsen, Best. in Rohschwefel 239, in Schwefelkies 250, Nachw. in Schwefelsäure 218, II 302, Best. in Schwefelsäure 327, in Salzsäure 359, II 302, in Soda 302, in Eisenerz II 4, 22, in Eisen II 89, in Kupfer II 225, in Bronze II 242, in Schrot II 269, Trennung von Zinn II 265, in Handelswismuth II 277, Trennung von Antimon und Zinn II 286, 307, in reinen Erzen s. d., in Arsenikalien II 300, in Fuchsinrückständen II 301, in Handelszink II 308.
Arsen, Erze II 293, Bestimmung durch Gewichtsanalyse II 294, durch Maassanalyse II 298, specielle Methoden für Erze, Speisen, Abbrände II 299, Nachweis im Allg. II 302.
Arsenige Säure (Giftmehl) II 301, s. a. Arsen.
Arsenikalien II 300, 301.
Arsenlösung zum Titriren 113.
Arsenmetall (Fliegenstein) II 300.
Arsensäure III 807.
Asbestfilter von Soxhlet III 283.
Asbestpappe 36.
Asche von Kohlen 223, von Futtermitteln II 448, von Papier III 611, von Rübensaft III 312.
Aschenwaage für Papier, Reimann's III 611.
Asphalt in Schmiermitteln III 77, in Rohpetroleum III 7, in Kautschuksurrogaten III 237.
Atomgewichte 178.
Atropin III 663.
Auflösen 26.
Aufschliessen 26.
Auramin III 876, 950.
Aurantia III 831, 948.
Aureolin III 872.
Aurin III 891.
Auripigment II 301.
Aurotin III 892.
Ausdehnung des destill. Wassers 46, der Normalflüssigkeiten 45.
Ausdehnungskoëfficient von Oelen und Fetten III 85.
Ausfärbungen auf Seide III 820, Wolle III 821, Baumwolle III 821.
Auslaugerückstand s. Sodarückstand.
Austrittsgase aus dem Gay-Lussac-Thurm 297, aus der Salzsäurekondensation 354.
Auswaschen von Niederschlägen 28.
Auswurfsstoffe im Wasser 781.
Azarin III 837, 956.
Azinfarbstoffe III 914.
Azingrün III 952.
Azoblau III 859, 944.
Azobordeaux III 840.
Azocochenille III 840.
Azoeosin III 958.
Azofarbstoffe III 832, Spaltung III 928.
Azoflavin III 835, 948, Azofuchsin III 843, 958, 960.
Azogelb III 835.
Azogrün III 880, 917, 954.
Azokardinal III 958.
Azokarmin III 917, 960, 962.
Azokorinth III 864.
Azolitmin 63.
Azomauve III 859, 944.
Azoorange III 866.
Azoorsellin III 859.
Azophorblau III 770.
Azorubin III 838.
Azoschwarzblau III 859.
Azosäurekarmin III 844, 962.
Azosäureschwarz III 930.
Azosäureviolett III 843.
Azosäureblau III 845.
Azosäurerubin III 838.
Azosäureschwarz III 849, 932.
Azoschwarz III 848.
Azoschwarzblau III 942.
Azoviolett III 944.
Azotometer 116, Dietrich's Tabelle 120.
Azoviolett III 858.
Azoxystilbenfarbstoffe III 871.

B.

Bakteriologische Untersuchung des Wassers 784.
Balling's Silberbest. in Bleiglanz II 128, Quartation mit Kadmium II 164, Saccharometer III 294, 405.
Balsame III 174, Grenzwerthe III 186.
Barothermoskop 141.
Barrensilber II 139.
Barthel's Benzinbrenner 38.
Barwood III 954.
Barytlösung als Normalflüssigkeit 93.
Barytsalpeter II 464.
Baryumsalze im Wein III 500, 519.
Baryumsulfat, Fällung 246, 613.
Basen in Bleichlaugen u. elektrolyt. Laugen 453.
Basis im Weldonschlamm 430.
Basische Farbstoffe III 813, 814.
Basler Blau III 917, 936.
Baudouin'sche Reaktion III 210.
Baumé's Aräometer 151, für leichte Flüssigkeiten 153, Reduktionstabellen 154, 155, für Zuckerfabriken III 295, 296.
Baumwollbraun III 966, 968.
Baumwolle für Explosivstoffe II 468, Nachw. in Papier III 615, Ausfärbungen auf B. III 821, Unterscheidung u. Trennung von Wolle III 1032, 1033, 1036, von Seide und Wolle III 1037, von Leinenfaser III 1034, Mikroskop. Bild III 1045, mercerisirte III 1046.
Baumwollfarbstoffe, direkt ziehende III 814.
Baumwollgelb III 853, 874.
Baumwollorange III 874.
Baur's Calcimeter 606.
Bauschinger's Cementprüfungsapp. 656.
Bauxit 548.
Bechi'sche Reaktion III 110.
Beck's Aräometer 153.
Beerenwein III 537.
Beizen mit Thonerde u. Chrom III 822.
Beizenfarbstoffe III 814, 926.

Beizengelb III 842, 946.
Belladonna III 200, 206, 214.
Benzalchlorid III 781.
Benzaldehyd III 665, 781.
Benzidin III 769.
Benzidinfarbstoffe III 851.
Benzin f. Kautschukfabrik. III 243, Petroleumbenzin III 12, frakt. Destillation III 13, Entflammbarkeit III 14, Prüfung auf aromat. Kohlenwasserstoffe III 15, Löslichkeit in Alkohol III 15.
Benzinbrenner 38.
Benzoazurin III 856, 859, 944.
Benzobraun III 966.
Benzocyanin III 862.
Benzodunkelgrün III 866.
Benzoë III 188.
Benzoechtgrau III 940.
Benzoechtroth III 960.
Benzoësäure III 667, 782.
Benzoflavin III 920, 950.
Benzograu III 862, 940.
Benzoindigblau III 862.
Benzol für Explosivstoffe II 469, Rohbenzol, Unters. II 718, Handelsbenzol II 726, Nitrirbarkeit II 729, Best. von Schwefelkohlenstoff II 730, von Thiophen II 731, quantitative Bestimmung der Benzol-Kohlenwasserstoffe II 733, fraktionirte Destillation II 733, III 739, Nachweis von Petroleum in B. II 737, B. für Farbstofffabrikation III 737.
Benzoldampf-Best. in Gas II 584.
Benzomarineblau III 862.
Benzonitrolbraun III 870, 871, 966.
Benzonitroldunkelbraun III 968.
Benzoolive III 864, 954.
Benzoorange III 853, 952.
Benzopurpurin III 854, 855, 962.
Benzoroth III 856.
Benzoschwarz III 861, 940.
Benzoschwarzblau III 861, 944.
Benzoschwarzbraun III 966.
Benzotrichlorid III 781.
Benzylchlorid III 780.
Benzylviolett III 883.
Berechnung der Analysen 177.
Bergblau II 768.
Bergkieserit 464.
Berlinerblau II 767.
Bernstein III 187.
Bernsteinsäure im Wein III 500, 519.
Berthelot-Brenner 34.
Berzelius-Lampe 38.
Beschwerte Seide, Untersuchung III 1038.
Betriebsanalysen 5.
Biebricher Patentschwarz III 932.
Biebricher Scharlach III 846, 956.
Biegungsfestigkeit von Cement 671.
Bienenwachs III 148, Verfälschungen III 149.
Bier III 532, Herstellung III 532, Rohmaterialien III 533, Wasser dafür III 533, Untersuchung auf Alkohol III 547, auf Extrakt III 548, auf Vergährungsgrad III 548, auf Zucker III 548, auf Dextrin III 549, auf Stickstoffgehalt III 549, auf Säure III 549, auf Kohlensäure III 549, auf Asche III 550, Viskosität III 551, Salicylsäure III 551, Borsäure III 551, Fluor III 552, Neutralisationsmittel III 555, Hopfensurrogate III 553, Süssholz III 554, Süssstoffe III 555.
Bierhefe, Beimischung zu Presshefe III 418.
Bierwürze III 546.
Bikarbonat, Titrirung 75, käufliches 414, Bestimmung der Kohlensäure 418.
Birnäther III 661.
Bismarckbraun III 833, 966.
Bitartratbestimmung III 724.
Bittermandelöl III 667, 781.
Bittermandelölgrün III 877.
Bittermandelwasser III 487.
Bitterstoffe in Bier III 553, in Branntwein III 454.
Biuret-Reaktion auf Eiweiss 778.
Blätter III 199.
Blanc fixe II 790.
Blauanilin III 751.
Blaubestimmung in Gasreinigungsmasse II 491.
Blaue Farbstoffe, anorganische II 764, natürliche organische III 972.
Blauholz III 930, 996.
Blauholzextrakt III 998, Nachweis in Orseilleextrakt III 1011.
Blausäure 485, Nachweis und Best. in äther. Oelen III 264, in Branntwein III 439.
Blausaures Kali s. Ferro- und Ferricyankalium.
Blei, Best. in Schwefelkies 255, in Blende 258, in Schwefelsäure 324, in Glas 592, in Wasser 757, im Boden 808, in Eisenerz II 22, in Weissmetall II 290, in Legirungen s. d., trockene Proben II 249, nasse Proben II 258, gewichtsanal. Best. als Sulfat II 251, als Metall II 254, elektrolyt. Abscheidung als Superoxyd II 256, maassanalyt. dgl. II 258.
Blei des Handels, Analyse II 259, Hartblei II 264, Werkblei II 267.
Bleiacetat II 371.
Bleichechtheit von Farbstoffen III 826.
Bleichflüssigkeiten 450.
Bleier's Pipetten 53.
Bleierze II 249.
Bleigläser 591, 593.
Bleiglätte II 268, 273, 779.
Bleiglanz, maassanalyt. Silberprobe II 128, Analyse II 253, 257.
Bleikammergase 296.
Bleikammersäuren 302.
Bleikrätzen II 269.
Bleilegirungen II 268.
Bleinitrat II 372.
Bleioxyd für Glasfabrikation 568.
Bleispeise II 268.
Bleistein II 267.
Bleisulfat II 373.
Bleisuperoxyd II 504, III 806.
Bleithiosulfat II 506.
Bleiweiss II 785.
Bleizucker II 371.
Blicksilber II 163.
Bloch's Fekulometer III 385.
Blüthen III 202.
Blutholz s. Blauholz.
Blutlaugensalz s. Ferro- und Ferricyankalium.
Boden, Schädigung durch Abwässer 789, Analyse 791 s. Mineralboden u. Moorboden.
Bodensatz von kaustischer Soda 388, von Tinte III 647.
Böhme's Apparat für Cementprüfung 660.
Bolley's Handbuch der techchem. Untersuchungen 4.
Borax 566.
Bordeaux III 958.
Borsäure, Unters. 566, Nachw. in Glas 583, Bestimmg. 594, Nachw. in Wein III 505, 509,

in Hopfen III 535, in Bier III 551.
Bouquetstoffe im Wein III 520.
Branntwein III 434, Tabelle für Verdünnung zur Fuselölbest. III 445, 448, Best. von Zucker, Fuselöl, Furfurol etc. s. d.
Branntweinschärfen III 456.
Branntweinsorten, Unterscheid. III 458.
Brasilienholz s. Rothholz.
Brasilin III 1023.
Brauchwasser 705 s. Wasser.
Brauerpech III 555.
Braun SPD III 856.
Braune Farben, anorganische II 784.
Braunkohle, Prüfung auf Oele III 32, Theer aus, III 33, Oele aus, III 34, Paraffin aus III 35.
Braunkohlentheeröle in Schmiermitteln III 74.
Braunstein 421.
Brechungskoëfficient von Schmieröl III 63, von fetten Oelen III 103.
Brechweinstein II 305, III 732.
Bremerblau II 768.
Brennbarkeit von Petroleum III 20, von Schmieröl III 61.
Brenner für Gas 34, Spiritus 38, Benzin 38, Mineralöl 38,
Brennstoffe, Untersuch. 222.
Brennwerth von Kohlen 222, 230, von Gasen 213, II 535, 643.
Brenzkatechin III 669.
Brillantazurin III 859, 944.
Brillantalizarinblau III 909, 930.
Brillantalizarincyanin III 903.
Brillantbordeaux III 958.
Brillantechtroth III 838.
Brillantgallocyanin III 912.
Brillantgelb III 853, 950.
Brillantgeranin III 875, 964.
Brillantgrün III 877, 954.
Brillantkrocein III 956.
Brillantkongo III 855, 962.
Brillantkresylblau III 910.
Brillantorange III 837, 855.
Brillantponceau III 956.
Brillantpurpurin III 855, 962.
Brillantrosindulinroth III 916.
Brillantscharlach III 838.
Brillantsulfonroth III 840.
Brillantwollgrün III 890.
Brix'sches Araeometer III 295, 297, Vergleichung der Brix-Grade m. Polarisationsgraden III 304.
Brom, Nachw. in Salpeter 474, Untersuchung III 802.
Bromaethyl III 791.
Bromoform III 670.
Brommethyl III 790.
Bronze, Untersuch. II 238.
Bronzefarben II 791.
Brucin zur kolorim. Best. von Salpetersäure in Schwefelsäure 323, zur Wasseruntersuchung 734.
Buchenholztheeröl in Schmiermitteln III 74.
Bügelechtheit von Farbstoffen III 827.
Büretten 46, Hilfsmittel beim Ablesen 47, Reinigung 49, Halter für, 50, selbstnachfüllende 50, Ueberlauf.-B. 52, für Chamäleon 96, Gasbüretten s. d.
Bürettenschwimmer 47.
Bunte's Gasbürette 188, II 561, 577.
Burschell's Cyanbestimmungsmethode II 670.
Butter-Refraktometer III 103.
Buttersäure in Branntwein III 439.
Buttersäureaethyläther III 657.

C.

(NB. Was nicht beim Buchstaben C zu finden ist, suche man unter K.)

Cachou de Laval III 923.
Cadmium s. Kadmium.
Calcimeter 603.
Calciumkarbid II 698, Probenahme II 699, Ausbeute an Acetylen II 702, Apparat von Bamberger II 702, 703, Verunreinigungen II 704.
Calorimeter s. Kalorimeter.
Campecheholz s. Blauholz.
Camwood III 954.
Capriblau III 909, 932.
Caput mortuum II 778.
Carbazolgelb III 853, 950.
Carbid s. Karbid.
Carbolineum II 760.
Carbolsäure s. Karbolsäure und Phenol.
Carbonate s. Kohlensaure Salze.
Carbonylzahl bei Harzanalyse III 184.
Carnallit 464.
Carnaubawachs III 150.
Carnot's kolorimetrische Goldprobe II 183.
Cartier's Aräometer 153.
Carvacrol III 259.
Caseïn III 690.
Catechu, Gambir III 194, Pegu III 195.
Cellulose, Best. in Futtermitteln II 445, in Pyroxylin II 481, in Papier III 614, in Gespinnstfasern III 1027.
Cement s. Portlandcement.
Cementklinker 644.
Cementkupfer II 231.
Centrifugiren v. Niederschlägen 31.
Cerasin III 838.
Ceresin III 86, Nachweis in Schmiermitteln III 78, in Wachs III 151, Untersuchung III 154.
Cerise III 921.
Chamäleonlösung 94, Einfluss der Beschaffenheit d. Wassers 95, Beständigkeit 96, Einfluss der Chloride beim Titriren 97, II 35, Herstellung 97, Urprüfung 97, (mit Oxalsäure 98, mit Eisen 99, II 33, m. Eisenammoniumsulfat 101, jodometrische 102, mit Wasserstoffsuperoxyd [nitrometrische] 102). Anwendungen 105, zur Wasseruntersuchung 717, 749, 769, zur Manganbestimmung II 37, 72, zur Gerbstoffbest. III 563, zur Indigoanalyse III 989, für Cochenilleanalyse III 1021.
Chardonnet-Seide III 1049.
Chargirte Seide, Untersuchung III 1038, 1040, 1042.
Chicagoblau III 946.
Chicagoorange III 871.
Chilisalpeter, Anal. 270, 473, II 434, 463, s. a. Stickstoff mit Salpetersäure.
Chinarinde III 204.
Chinin III 671.
Chinolingelb III 919, 948.
Chinolinfarbstoffe III 919.
Chinolinroth III 919.
Chinonimidfarbstoffe III 907.
Chinonoxime III 897, 906.
Chinoxalinfarbstoffe III 919.
Chlor, Industrie des, 421, Best. in Salzsäure 363, in Deacongasen 432, in Chlorkalkkammern 437, 438, in Chlorkalk 441, gasvolumetrische 446, Tab. d. Gewichte v. 1 ccm 449, Best. in Bleichflüssigkeit. und elektrolytischen Laugen 450, in Abwässern 777, in

Luft 703, in Wasser 714, in Kautschuksurrogaten III 235, in ätherischen Oelen III 265, in Wein III 522, s. a. Chloride.
Chlor, flüssiges 455.
Chlor, freies neben unterchloriger Säure 451.
Chloralhydrat III 674.
Chloraminblau III 864.
Chloraminbraun III 873.
Chloramingelb III 873.
Chloramingrün III 867.
Chloraminorange III 873.
Chloraminschwarz III 861.
Chlorantinroth III 856.
Chlorate, Best. 439, 452, in Bleichlaugen und elektrolyt. Laugen 452.
Chloratverfahren für Mangan-bestimmung II 73.
Chloride, Titrirung 114, 115, Best. in Kochsalz 345, in käuflicher Salzsäure 363, in Bleichlaugen 452, in Rohsoda 371, s. a. Chlor.
Chlorin III 906.
Chlorkalium, Anal. 468, für Salpeterfabrikation 474, für Pottaschefabrikation 476.
Chlorkalk 441, Grade 442, Analyse 443.
Chlorkalkfabrikation 437.
Chlormagnesium s. Magnesium-chlorid.
Chlormethyl III 790.
Chlornatrium, reines, Prüfung 350, Nachweis s. Chloriden, Nachweis in Chlorkalium 469.
Chloroform III 675, für Fusel-ölbestimmung III 442.
Chloropheninorange III 874.
Chlorsaures Kali, Fabrikation 439, käufliches 454 (s. a. Chlorate).
Chlorschwefel s. Schwefel-chlorür.
Chlorsilber, Ausfällung II 129, 139, Wiedergewinnung des Silbers II 142.
Chlorwasserstoff s. Chlor und Salzsäure.
Chlorzinkjodlösung als Reagens III 1027.
Chrom, Nachweis in schwefel-saurer Thonerde 551, in Eisenerz II 4, 19, 43, in Eisen II 81, Trennung von Thonerde II 355.
Chromalaun II 366.
Chromanilschwarz III 940.
Chromate der Alkalien, Analyse II 365, III 811.
Chromazonblau III 844, 938.
Chromazonroth III 844, 962.
Chrombeizen III 822.
Chrombenzobraun III 865.
Chromblau III 930.
Chromechtschwarz III 932.
Chromeisen (Chromstahl) II 81.
Chromeisenstein II 342.
Chromfarben II 770, 777.
Chromfluorid II 366.
Chromgelb II 770.
Chromgelb GG III 842.
Chromgrün III 880.
Chromin III 872.
Chromotropfarben III 844, 960.
Chrompatentgrün III 952.
Chrompatentschwarz III 849, 930, 932.
Chromschwarz III 930.
Chromviolett III 880, 892, 930.
Chrysamin III 851, 852, 950.
Chrysanilin III 920.
Chrysaureïn III 839.
Chrysoidin III 832, 948.
Chrysoin III 835.
Chrysolin III 893.
Chrysophenin III 852, 950.
Cinchonidin III 674.
Cinnameïn III 183.
Citratlösliche Phosphorsäure II 399, in Thomasmehl II 403, in Superphosphat II 423.
Citratmethode für Phosphor-säurebestimmung II 397.
Citronensäure, Fabrikation III 733, Prüfung III 676, 735, Nachw. in Wein III 501, 519.
Citronensäurelösliche Phosphor-säure in Thomasmehl II 409, 424.
Citronensaft III 733.
Citronin III 834.
Claudon & Morin's App. zur frakt. Destillation II 734.
Claytongelb III 873, 950.
Clayton-Tuchroth III 956.
Clematin III 915.
Clerget'sche Formel III 319.
Cocablätter III 202.
Cocaïn III 677.
Coccinin III 839.
Cochenille III 954, 1018.
Cochenille ammoniacale III 1019.
Coelestinblau III 913, 930.
Coeruleïn III 896, 897.
Coeruleum II 769.
Coffeïn III 210.
Cognac III 459.
Colanussextrakt III 209.
Colophonium III 188.
Colorimeter s. Kolorimeter.
Congoroth s. Kongoroth.
Copaivabalsam III 186.
Copal III 188.
Cordit, Stabilitätsprobe II 498, s. a. rauchloses Pulver.
Coreïn III 913, 940.
Corleis' Apparat z. Best. von Kohlenstoff in Eisen II 58.
Croceïn III 838.
Croceïnorange III 837, 948.
Croceïnscharlach III 846, 956.
Crumpsall Yellow III 842.
Cubaschwarz s. Kubaschwarz.
Cudbear III 1010.
Cumarin III 720.
Curcuma s. Kurkuma.
Curcupheningelb III 874.
Cyan, Best. in Cyaniden 483, 487, 489, in Leuchtgas II 627, in Gasreinigungsmasse II 666.
Cyanammonium 489.
Cyanol III 938.
Cyandoppelsalze 490, 497.
Cyanfarben II 765.
Cyanin III 878, 919, 936.
Cyankalium 486.
Cyannatrium 489.
Cyanol III 879.
Cyanolgrün III 879.
Cyanosin III 894, 960.
Cyanquecksilber 489.
Cyanverbindungen 483.
Cyanwasserstoffsäure 485.
Cyklamin III 895, 960.

D.

Dachlack II 761.
Dachschiefer 546.
Dammarharz III 189.
Darrmalz III 402 s. a. Malz.
Deacon-Verfahren 431.
Décreusage der Seide, Unter-suchung III 1042.
Degener's Chromsäure-methode f. Wasseruntersuch. 769.
Degras III 591, künstliches III 594.
Dekatirechtheit III 827.
Delphinblau III 912, 938.
Deltapurpurin III 854, 962, 964.
Denaturirtes Salz 348.
Denaturirungsmittel f. Spiritus etc. III 422, 455.
Densimeter 155.
Desinfektionspulver II 757.

Destillation, fraktionirte s. fraktionirte D.
Dextrin, Best. in Futtermitteln II 451, für Zündwaarenfabr. II 520, Unterscheidung von Gummi II 524, Best. in Maischen III 407, 411, in Wein III 496, 520, in Bier III 549, in Farbholzextrakten III 1002.
Dextrose III 429, 502, 715.
Diamantflavin III 853.
Diamantgelb III 842, 946.
Diamantgrün III 877, 952.
Diamantschwarz III 850, 930.
Diaminfarben III 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 864, 866, 870, 874, 940, 944, 946, 950, 954, 964, 968.
Diamineralblau III 944.
Diamineralschwarz III 942.
Diaminogen III 944.
Diaminogenblau III 849, 944.
Dianilgelb III 874, 952.
Dianilschwarz III 850, 871, 942.
Dianisidin III 769.
Dianolbrillantroth III 856.
Diastase, Prüf. von Maische auf, III 409.
Diastase-Methode für Stärke-Unters. III 392.
Diazinblau III 915.
Diazingrün III 915.
Diazinschwarz III 915.
Diazoblau III 869, 942.
Diazobrillantschwarz III 860, 940.
Diazobraun III 852, 968.
Diazoschwarz III 860, 940.
Diazurin III 860.
Dichte von Thonwaaren 534.
Differentialanemometer 162.
Differentialarāometer 156.
Differentialmanometer 160.
Digestionsmethoden f. Zuckerbest. in Rüben III 274.
Digitalis III 200, Tinktur III 217.
Dilatometer III 85.
Dimethylamidoazobenzol als Indikator 73.
Dimethylanilin III 761.
Dinitrobenzol III 744.
Dinitroresorcin III 906.
Dinitrotoluol III 744.
Dioxin III 907, 952, 964.
Diphenylamin III 766, als Reagens für Stickstoffsäuren 316, 735.
Diphenylaminblau III 888
Diphenylaminorange III 834.
Diphenylblau III 917.
Diphenylblauschwarz III 942.
Diphenylbraun III 968.
Diphenylcitronin III 865.
Diphenylgelb III 865.
Diphenylmethanfarbstoffe III 877.
Direktblau III 859.
Direktblauschwarz III 868.
Direktgelb III 871, 950.
Direktgrau III 859.
Direkt-Indonblau III 863.
Direktschwarz III 861, 1005.
Direkttiefschwarz III 867, 868, 942.
Dittrich's Calcimeter 604.
Dolomitcement 634.
Doppelbleche im Laboratorium 36.
Doppelbrillantscharlach III 958.
Doppelcyanide 490, 497.
Drachenblut III 1025, als Verfälschung von Cochenille III 1020.
Drehschmidt's Platin-Kapillare II 557, Apparat für genaue Gasanalyse II 579, Unters. von Gasreinigungsmasse auf Cyan II 668.
Drehungsvermögen v. Schmierölen III 62, von ätherischen Oelen III 253, von Zuckerlösungen s. Polarisation.
Drogen III 193.
Druckfestigkeit von Cement 664, 666.
Druckmessung bei Gasen 158.
Druckversuche (Probefärben) III 823.
Düngergemische II 438.
Düngmittel II 378, Best. des Stickstoffs nach Kjeldahl II 378, in nitrathaltigen Substanzen II 382, Best. des Ammoniakstickstoffs II 384, von Phosphorsäure II 390, von Kali II 411, von Eisen und Thonerde II 413, von Fluor II 416, Probenahme II 418, Feuchtigkeit II 419, Analyse von Phosphaten II 419, von Superphosphaten II 422, von Thomasmehl II 424, Peruguano II 427, Fischguano, Fleischmehl, Blutmehl, Ledermehl, Hornmehl, Poudrette, Wollstaub II 430, Knochenmehl II 430, Gyps II 433, Salpeter II 434, Ammoniaksalze II 437, Kalisalze II 437.
Düngsalze (Kalidünger) 473.
Dünnsaft III 293.
Dulcin in Wein III 504, 517, in Bier III 554.
Dunkelblau 3B III 869.
Durchschnittsproben 8, vergl. Probenahme.
Dynamit, Analyse II 483, Stabilitätsproben II 494, Nitrometer für, 126.
Dynamitglycerin II 168, III 163.

E.

Ebenschwarz III 868.
Echtblau III 910.
Echtbraun III 966.
Echtgelb III 833, 948.
Echtgrün III 906, 952.
Echtgrün extra bläulich III 880.
Echtheitsproben für Farbstoffe III 825.
Echtroth III 838, 958.
Echtsäureblau III 936.
Echtsäureeosin III 962.
Echtsäureviolett III 885, 896, 934.
Echtschwarz III 906.
Echtsulfonviolett III 840.
Echtviolett III 934.
Echtwollblau III 885.
Eggertz's Methode für Best. von Kohlenstoff in Eisen II 68, von Schwefel II 99.
Eidotter als Gerbmaterial III 596.
Eisen, Darst. von reinem zum Titriren 110, Best. in Abbränden von Schwefelkies 262, kolorimetr. Best. kleiner Mengen 325, 556, Best. in Salzsäure 362, in Soda 407, in schwefelsaurer Thonerde 455, in hydraulischem Kalk 629, im Wasser 756, im Boden 807, 811, in Eisenerzen, maassanalytisch II 31, auf trockenem Wege II 43, Trennung von Thonerde II 355.
Eisen des Handels, Analyse, Probenahme II 52, Best. von Silicium II 53, Titan II 55, Kohlenstoff II 56 (s. auch Kohlenstoff, Graphit etc.), Mangan II 71, Nickel II 77, Aluminium II 79, Chrom II 81, Wolfram II 86, Kupfer II 87, Arsen u. Antimon II 89, Zinn II 90, Schwefel II 92 (kolorimetrisch 99), Phosphor II 101, Sauerstoff II 102, Schlacke II 104.

Eisenalaun zur Titerstellung v. Chamäleon 101, für Silbertitrirung 115.
Eisenammoniumsulfat zur Chamäleontitrirung 101.
Eisenchlorid II 362, III 805.
Eisenerze, qualitative Unters. II 2, quantitative II 5, Probenahme II 6, Einwägen II 7, Feuchtigkeit II 8, Auflösung II 9, Best. von Kieselsäure II 9, Eisen und Thonerde II 10, Rothe's Aetherverfahren II 10, Mangan II 12, Chrom II 19, Zink II 20, Nickel u. Kobalt II 21, andere Substanzen II 22, Phosphorsäure II 25, Schwefel II 29, Wolfram II 29.
Maassanalytische Unters. II 31, Best. von Mangan II 37, Chrom II 43, Schwefel II 43.
Trockene Proben II 43, Reducirbarkeit II 48.
Eisenfarben II 779.
Eisengallustinte III 626, 641.
Eisenmennige II 778.
Eisenmethode zur Chamäleontitrirung 99.
Eisenoxyd Best. in Eisenerz II 10, Trennung von Thonerde (Aetherverfahren) II 10, in Düngmitteln II 413.
Eisensalze II 359, Vitriol II 359, Ferrisulfat II 360, Eisenalaun II 361, Nitrat II 361, Acetate II 361, Chlorid II 362.
Eiweiss in Futtermitteln II 442.
Eiweissverbindungen in Abwässern 778.
Elaidinreaktion III 111.
Elektrisches Pyrometer 171.
Elektrolytische Alkalilaugen 389, 450.
Elektrolytische Kupferbestimmung II 486.
Elsässergrün III 907.
Eminroth III 875.
Empiriker 5.
Empyreuma in Salmiakgeist II 687.
Engler's App. zur Destillation von Petroleum III 4, zur Best. von Schwefel in Petroleum III 21, Viskosimeter III 43.
Entfärbungsmittel für Glas 570.
Entflammbarkeit von Rohpetroleum III 7, Benzin III 14, Leuchtpetroleum III 18, Abel's Apparat III 18, von Schmiermitteln III 56, App. von Pensky & Martens III 56.
Entscheinungsmittel in Schmierölen III 75.
Eosamin III 838, 960.
Eosin III 893, 894, 960, 971.
Eosinscharlach III 894.
Erhitzungsvorrichtungen 34.
Erieblau III 942.
Erika III 875, 964.
Eriocyanin III 886.
Erioglaucin III 879, 938.
Erstarrungspunkt von Fetten III 102, 104, von ätherischen Oelen III 254.
Erwärmungsprobe für Oele III 113.
Erythrin III 847, 960.
Erythrosin III 894, 960.
Erze des Eisens II 2, anderer Metalle II 105.
Eschka's Methode zur Best. von Schwefel in Kohle 226, Goldamalgamprobe f. Quecksilber II 172.
Espartocellulose in Papier III 614.
Essig III 461, Gesammtsäure III 462, Mineralsäuren III 462, 463, fremde organische Substanzen III 463, Färbung III 466, Konservirungsmittel III 466, verschiedene Essigsorten III 466, Beurtheilung III 468.
Essigäther III 679.
Essigsäure, Prüfung III 679, 791, spec. Gewichte III 682, Nachweis. in Branntwein III 439, in Gerbbrühen III 598.
Ester in Branntwein III 452, in Wein III 501, 502.
Esterzahl bei Harzunters. III 180, bei ätherischen Oelen III 256.
Eugenol III 260.
Eurhodine III 914.
Explosionspipette für Gasanalysen 206, II 553, 574.
Explosivstoffe II 459, Stabilitätsproben II 492.
Extrakt (Kunstwolle) III 1044.
Extrakte, Fluid III 201, dicke und trockene III 212, für Gerberei III 586, von Farbhölzern s. d.
Extraktgehalt von Maische III 406, Branntwein und Likör III 436, Essig III 465, Wein III 473, 514, gallisirtem Wein III 513, petiotisirtem Wein III 516, Malz III 544, Bier III 548.
Extraktionsapparat für Gerbstoffe von Schröder & Koch III 566, der Wiener Versuchsanstalt III 570, der internationalen Vereinbarung III 597.
Extraktstoffe in Futtermitteln II 451.
Extrakttafel von Windisch III 529.

F.

Fällen von Niederschlägen 27.
Färbmittel f. Glas 571, s. a. Farbe, Farbstoffe.
Faktis III 229, qualitative Prüfung auf, III 230, quant. Best. III 231, Best. darin von fetten Oelen III 232, Schwefel III 233, in unvulkanisirtem Kautschuk III 134, von Chlor III 235, unverseiften Oelen III 236, Asphalt, Theer III 237, Kolophonium III 237, Kautschuksubstanz III 237, Kienruss III 238.
Farbe der Bierwürze III 546, des Rübensaftes III 315, s. a. Kolorimetrie.
Farbgläser 597.
Farbholzextrakte III 998, 1005.
Farbstoffe, unorganische II 765, s. blaue, grüne etc., organische, künstliche III 737, natürliche III 972, Allgemeines über organische Farbstoffe III 811, Zusätze III 812, Art der Fixirung III 813, qualitative Prüfung im Allgemeinen III 813, Probefärben III 814, Allgemeiner Gang für ihre chemische Untersuchung III 926, Tabelle der Reaktionen III 928, spektroskopische Untersuchung III 968, 972.
— in Branntwein III 453, Essig III 466, Wein III 486, 510, 511, 522, Tinte III 621.
Faser, Roh-, in Futtermitteln II 445.
— Unterscheidung von thierischer u. pflanzlicher, III 1032, Unterscheidung der einzelnen, s. Gespinnstfasern, Wolle, Seide etc.
Faserstoffe in Papier III 612, als Gespinnstfasern, s. d.

Fehlergrenzen bei Maassgefässen 42.
Fehling'sche Lösung III 282, 290, 428, 479, 717.
Fekulometer von Bloch III 385.
Fenchel III 202.
Ferricyankalium 496.
Ferrinitrat II 361.
Ferrisulfat II 360.
Ferrocyankalium 490, 496.
Ferrocyannatrium 497.
Ferrocyanür in Sodalaugen 373, in Gasreinigungsmasse 490, II 666, in Gaswasser II 681.
Festigkeit von Thonwaaren 537, von hydraulischem Kalk 630, Romancement 633, Dolomitcement 635, Portlandcement 653, Apparate zur Best. 664.
Fette, Unters. der flüssigen, III 121, als Rohmaterial für Stearinfabrikation III 141, s. a. Oele, Best. in Seife III 131, 136, in Türkischrothöl III 165, in Kraftfuttermitteln II 441, in Melassefutter II 458. — rohe, Unters. III 129.
Fette Kohlenwasserstoffe in Benzol III 739.
Fette Oele in Mineralöl-Schmiermitteln III 71, als Schmieröle III 78, in Kautschuksurrogaten III 231, in ätherischen Oelen III 266.
Fettsäuren, Trennung von festen u. flüssigen III 115, flüchtige (Reichardt-Meissl'sche Zahl) III 99, freie in konsistenten Schmiermitteln III 81, in emulgirbaren Mineralölen III 84, in fetten Oelen III 118, in Seife III 136, Prüfung auf einzelne in Seife III 138, als Rohmaterial für Stearinfabrikation III 141.
Feuerbeständigkeit der Thonwaaren 540, s. a. Thon und Pyrometrie.
Feuerstein 565.
Feuerungen, Beurtheilung 184, II 533, 538.
Filter, Trocknen der, 32.
Filterpumpen 29.
Filtriren 29.
Filtrirkolben 29.
Filtrirpapier 29.
Finkener's Trockenthurm II 235.
Firnisse III 167.
Fischer's (F.) gasanalytische Apparate 207, Kalorimeter 230.
Fisch-Guano II 430.
Fischzucht, Schädlichkeit von Abwässern für, 785.
Fisetholz III 946.
Flammpunkt s. Entflammbarkeit.
Flavanilin III 919.
Flavazin III 875.
Flavazon III 841, 946.
Flavin III 1013.
Flavindulin III 919.
Flavopurpurin III 899.
Flechtenfarbstoffe III 1008.
Flechtensäuren III 1009.
Fleischer's Densimeter 150.
Fletcher's Gasöfen 36, Differentialanemometer 163.
Fliegenstein II 300.
Fliessvermögen s. Viskosität.
Florentinerlack III 1019.
Flüssigkeitsgrad s. Viskosität.
Fluid-Extrakte III 209.
Fluor, Nachw. in Glas 584, Bestimm. 595, in Düngmitteln II 416, in Thomasmehl II 427, in Wein III 507, 523, in Bier 552.
Fluorescein III 892, 948, 971.
Fluorescenz von Schmierölen III 41, Nachw. von Mitteln zur Beseitigung der F. III 75.
Fluorescirendes Blau III 911.
Fluorhaltige Gläser, Unters. 595.
Flussspath 570.
Förster's Stickstoffbestimmg. II 383.
Formaldehyd III 681, 794, Best. in wässrigen Lösungen III 797.
Formylviolett III 884, 934.
Fraktionirte Destillation III 739, von Benzol II 733, III 739, App. von Hempel II 733, von Claudon & Morin II 734, von Engler III 4, für zollamtliche Prüfung von Petroleum III 6, für Benzin III 12, von Leuchtpetroleum III 20, von ätherischen Oelen III 255.
Französischer Purpur III 1010, 1011.
Fraunhofer'sche Linien bei Farbstoffen III 970.
Frostbeständigkeit von Thonwaaren 540, von Cement 674.
Früchte III 202.
Frühling & Michaëlis, Cementprüfungsapp. 664.
Fuchsin, Prüf. auf Arsen II 301, als Farbstoff III 882, 915, 962, 971, Nachw. in Orseille u. Persio III 1012.
Füllmasse (Zuckerfabr.) III 326.
Furfurol in Branntwein etc. III 453.
Fuselöl, Prüfung III 427, Best. nach Röse III 442, nach Traube u. A. III 451, in Wein III 510.
Futterstoffe II 440, Kraftfuttermittel II 440, Grünfutter, Heu, Stroh II 454, Rüben, Kartoffeln etc. II 455, Sauerfutter, Schlempen, Trebern II 455, Melassefutter II 455, III 346, Abfälle der Bierbrauerei III 554.

G.

Gährfähigkeit von Melasse III 394.
Gährkraft der Hefe III 419.
Gährungsmethode für Zuckerbestimmung III 394, 549, für Abwässer 782.
Galbanum III 192.
Galenische Präparate III 207.
Gallacetophenon III 922.
Gallaminblau III 912.
Gallanilgrün III 913, 952.
Gallanilindigo III 913.
Gallazin III 913, 940.
Galleïn III 896, 930.
Gallisirter Wein III 512, 515.
Gallocyanin III 912, 930.
Galloflavin III 922, 946.
Gallussäure III 686, 773, Best. in Tinte III 625, 628, 645.
Gallustinten III 626, 641.
Gambin III 907, 952, 964.
Gambir III 194.
Garancin III 1025.
Gas zum Erhitzen im Laboratorium 34.
Gasanalyse, technische 183, II 543, 560, genaue II 560.
Gasanalytische Apparate s. Fischer, Hempel, Bunte, Drehschmidt, Winkler etc.
Gasbrenner 34.
Gasbürette von Winkler 186, Bunte 188, Büchner 193, Orsat 195, Orsat-Lunge 199, Hempel 201.
Gase, Probenahme 19, 183, 185, II 563, Heizwerth 213, II 533, 643, Leuchtwerth II 634, s. a. Lichtmessung, spec. Gewicht II 648 (App. von Schilling

II 650, Lux II 652, Krell II 656), Best. durch Absorption II 544, durch Verbrennung II 549, s. a. Verbrennung.
Gasfabrikation II 529, Ofenbetrieb II 532.
Gaskalorimeter 213, II 645.
Gaskohle II 539, 541.
Gasöfen 36.
Gasöl aus Rohpetroleum III 26.
Gasometer für Calciumkarbidanalyse II 701.
Gaspipetten 203, II 544.
Gasreinigungsmasse 490, 498, II 658, 662.
Gasschwefel 242, II 649, 663, Abbrände 260.
Gasvolume, Reduktionstabellen 129.
Gasvolumeter, Lunge's, 130, Einstellung 132, Behandlung 136, Verwendungen 136, Tabelle für Abwägungen 140, Universalgasvolumeter 147.
Gasvolumetrie 116.
Gaswaage von Lux 652.
Gaswasser II 671, vollständige Analyse II 677, s. a. Ammoniak.
Gawalowski's Probestecher 15.
Gay-Lussac's Chlorbest. 442, Silberprobe II 133.
Gay-Lussac-Thurm, Austrittsgase 297, Säure 304.
Gefässe für Maassanalyse 39.
Gefriervermögen von Schmiermitteln 49.
Gelatine III 687.
Gelatineseide III 1050.
Gelbbeeren III 946, 1016.
Gelbe Farben, unorganische II 770, organische III 946, natürliche III 1013.
Gelbholz III 946, 1015.
Generatorgas, Analyse 207, II 532.
Gentianin III 908.
Geranin III 875, 964.
Gerbbrühen III 597, Säure in, III 598.
Gerberei III 584, Wasser für, III 584, Kontrolle des Betriebs III 597.
Gerbmaterialien III 575, 586.
Gerbstoff, Bestimmung III 560, nach Löwenthal-Schroeder III 563, Wiener Verfahren III 568 (Simand), gewichtsanal. nach Schroeder III 572, aräometrische III 573, internationl vereinbartes Verfahren III 574, Best. in Gerbbrühen III 597, in Leder III 604, 605, in Tinte III 625, in Gallussäure III 686, in Wein III 496, in petiotisirtem Wein III 516, Entfernung aus Wein zur Analyse III 480, Nachweis in Farbholzextrakten III 998.
Gerbung, Art der, III 608.
Gerste für Bierbrauerei III 539, Keimfähigkeit III 539.
Geschichte der chemisch-technischen Analyse 3.
Geschwindigkeit v. Gasströmen, Messung 162.
Gespinnstfasern, Prüfung, Reagentien III 1026, chemische Prüfung III 1029, mikroskopische Prüfung III 1045, s. a. Faser.
Getreide, Stärkebestimmung III 393, Prüfung III 397.
Giroflé III 915.
Glätte s. Bleiglätte.
Glas für Maassanalyse 54.
Glas, Fabrikation 562, Rohmaterialien 562, Entfärbungsmittel 570, Färbemittel 571, Klassifikation 574, Widerstand gegen Verwitterung u. chemische Agentien 576, qualitative Analyse 582, quantitative Analyse 585, Vorbereitung dazu 585, bleifreie Gläser 585, Bleigläser 591, borsäurehaltige Gläser 594, fluorhaltige 595, phosphorsäurehaltige 596, Farbglas 597.
Glasurmassen für Thonwaaren 542, Verwitterbarkeit 545.
Glasurrisse 536.
Glockenfilter, Procter's III 580.
Gloverthurmsäure 503.
Glühen von Niederschlägen 34.
Glühmasse beim Strontianitverfahren III 341, Rückstand davon III 342.
Glycerin für Explosivstoffe (Dynamit) II 168, III 163, in konsistenten Schmiermitteln III 83, in Fetten u. Oelen III 114, Ausbeute aus Fetten III 143, Best. nach Benedikt und Zsigmondy III 144, nach Legler und Hehner III 145, in Wein III 478, 509.
Untersuchung III 156, verschiedene Sorten III 156, qualitativ III 157, quantitativ III 159, spec. Gewichte III 159, Brechungsindices III 160, 161, chemische Methoden III 163.
Glycinblau III 859, 942.
Glycinkorinth III 859.
Glycinroth III 855, 964.
Gold II 145, Erze II 145, trockene Proben II 146, Ansiedeprobe II 147, Tiegelprobe II 149, Abtreiben des güldischen Bleis II 150, Scheidung II 151, Plattner'sche Löthrohrprobe II 151, kombinirte nasse und trockene Proben II 152, Nachweis in geringen Mengen II 153, kolorimetrische Probe II 153, Nachweis in Platin II 167, 170, in Kupfer II 247.
Goldbäder II 154.
Goldenberg'sche Weinsäurebest. III 726.
Goldlegirungen II 155, 247, Scheidung mit Salpetersäure II 155, Strichprobe II 156, Röllchenprobe II 157, Einfluss des Platins II 162, Güldischprobe (Staubprobe) II 163, Quartation mit Kadmium II 164, verschiedene Legirungen II 164, goldähnliche Legirungen II 165.
Goldorange III 837.
Goldsalze II 376.
Goldschwefel III 242.
Gooch-Tiegel 30, 460.
Graham-Otto's Chlorkalkmethode 443.
Graphit, Untersuchung II 784, Nachw. in Eisen II 67.
Graphitpyrometer 167.
Graphitschmiermittel III 85.
Grenadin III 921.
Grenat, en pâte III 843.
Griess'sches Reagens 317, 629.
Grubengas s. Methan.
Grüne Farben, unorganische II 775.
Grünmalz III 398, s. Malz.
Guajak III 189.
Guano II 421, 427, s. Peruguano.
Gülcher's Thermosäule II 187.
Güldischprobe II 163.

Guignet's Grün II 777.
Guineagrün III 878, 952.
Guineakarmin III 839, 962.
Gummi, arabisches, Prüfung II 522, Unterscheidung von Dextrin II 524, Nachw. in Wein III 520.
Gummiersatz in Zündwaaren II 527.
Gummiharze III 174, 191.
Guttapercha III 298.
Guttmann's Indikator für Stabilitätsprüfung v. Sprengstoffen II 498.
Gyps 676, als Düngmittel II 432, 433, in Cement 643.

H.

Hämateïn III 997, 1004.
Hämatoxylin III 997.
Hämoglobinprobe für Kohlenoxyd 697.
Härte von Thonwaaren 536, von Wasser 708, 714, 759.
Härtegrade des Wassers 708, 760.
Hahnpipetten 334.
Halbkrystallglas 592.
Halbwollschwarz III 850, 851.
Halphen'scheReaktion III 511.
Halter für Büretten 50.
Hampe u. Ukena's Manganbestimmung II 73.
Handelsgrade von Soda 397, von Chlorkalk 442.
Handwaagen 22.
Hanffasern, Unterscheidung von anderen Fasern III 1034, mikroskop. Bild III 1045.
Hargreaves-Verfahren 355.
Hartblei II 264.
Hartgummi III 222.
Hartsalz 464.
Hartzink II 381.
Harze, Untersuch. III 174, quant. Best. III 176, Methoden III 177, Säurezahl III 180, Esterzahl III 180, Verseifungszahl III 180, Löslichkeit III 182, spec. Gewicht III 183, Acetyl-Karbonyl-Methylzahl III 184, Harzsäuren und Alkohole III 185, qual. Reaktionen III 186, Grenzwerthe und Anforderungen III 186, Nachweis in Schmieröl III 66, in Fetten und Oelen III 120, in Seife III 138, in Wachs III 151, in Branntwein III 457, Degras III 595.
Harzleim, Nachw. in Papier III 617.
Harzöl, in Schmieröl III 73, in Fetten und Oelen III 119.
Hautfilter, Procter's III 580.
Hautpulver III 561, 582.
Hautsubstanz in Leder III 608.
Hayduck's Best. der Triebkraft von Hefe III 420.
Hefe, reife III 416, Presshefe III 418.
Hefengut III 416.
Hefenwein III 517.
Hefner-Lampe II 636.
Hehner'sche Zahl III 89, 126, 128.
Heizgase, Brennwerth 213, II 533.
Heizwerth s. Brennwerth.
Heisswassertrichter 30.
Helgolandgelb III 853.
Helianthin III 834 (s. Methylorange).
Heliotrop III 859, 944.
Helvetiablau III 888, 932.
Hematine III 1004.
Hempel's Gasbürette 200, Kalorimeter 234.
Heräus' Pyrometer 173.
Hessisch-Bordeaux III 855.
Hessisch-Braun III 966.
Hessisch-Brillantpurpur III 964.
Hessisch-Gelb III 853, 950.
Hessisch-Purpur III 855, 964.
Hilgard's Kalibestimmung 458.
Hochdruckmethode für Stärkeinversion III 392.
Hochofenschlacke in Cement 675, Analyse II 30.
Höchster Neublau III 886.
Hofmann's Violett III 884.
Holz, Brennwerth 222.
Holzcellulose III 614.
Holzgeist III 691, 786, als Denaturirungsmittel III 423, 456.
Holzkohle II 465.
Holzmehl II 465.
Holzschliff in Papier, Nachw. III 614, Best. III 616.
Homophosphin III 920.
Hopfen III 535, in Konservirungsmitteln III 538.
Hopfenbitterstoffe III 538.
Hopfenextrakte III 538.
Hopfengerbsäure III 536.
Hopfenharze III 537.
Hopfensurrogate III 553.
Hübl'sche Verhältnisszahl für Wachs III 148, Jodzahl III 94, 122, 123, 128.
Huggenberg's Scheidebürette für Seifenanalyse III 133.
Humus, Best. in Boden 802.
Hydrastiswurzel III 207.
Hydrastisextrakt III 212.
Hydraulischer Kalk 625.
Hydraulischer Mörtel 624.
Hydraulische Zuschläge 621.
Hydrazingelb III 876.
Hydrazinsulfat als Reagens auf Holzfaser III 1027.
Hydrochinon III 688.
Hydroxylzahl nach Schryver III 263.
Hydrosulfitlösung zur Indigoanalyse III 986, 994.
Hyoscyamusextrakt III 213.
Hypochlorit in Laugen von Chlorat 440 (s. Chlor), neben freiem Chlor 451.

I.

Immedialblau III 924.
Immedialschwarz III 942.
Indalizarin III 913.
Indaminblau III 936.
Indazin III 916, 936.
Indigblau III 975, 980, 981.
Indigblauschwefelsäure III 976.
Indigbraun III 975.
Indigenblau III 863.
Indigleim III 975.
Indigo III 930, 972, Handelssorten III 973, Bestandtheile III 975, Werthprüfung III 977, durch Probefärben III 978, kolorimetrisch III 979, 982, Extraktionsmethoden III 983, Reduktions- (Küpen-) Methoden III 985, Oxydationsmethoden III 989, Bestimmung auf der Faser III 995.
Indigo. rother III 1010.
Indigo, synthetischer III 981.
Indigoersatz III 1003.
Indigoextrakt III 934.
Indigofarbstoffe III 922.
Indigokarmin III 976.
Indigo-Methode für Salpetersäurebest. 736.
Indigorein III 922.
Indigosalz III 922.
Indigotin III 975, 983.
Indigroth III 975, 981.
Indigviolett III 977.
Indikatoren, Theorie 55, Basicität verschiedener, 76, siehe Lackmus, Methylorange, Phe-

nolphtaleïn, andere Indikatoren 77.
Indischgelb III 834.
Indochromin III 909.
Indochromogen III 909.
Indoïn III 915.
Indoïnblau III 938.
Indol III 1027.
Indolblau III 938.
Indophenol III 907.
Indophor III 923.
Induline III 918, 936.
Indulinscharlach III 917, 962.
Inosit III 504.
Inversion der Stärke zu Dextrose III 369, 391, 392, durch Diastase III 392, durch Hochdruck III 392.
Inversionspolarisation, Tabelle zur Berechnung III 320.
Invertzucker, Best. in Rüben III 281, qualit. Nachw. III 282, quantit. III 282, gewichtsanal. III 283, geringe Mengen neben Rohrzucker III 286, gewichtsanalyt. Inversion III 288, maassanalyt. Best. III 290, Best. in Rübensaft III 313, in Dicksaft u. Syrup III 318, in Rohrzuckerproduktion III 362, 366, in Maischen III 407, 408, 432, in Branntwein III 440, Wein III 481.
Ipecacuanhae III 206.
Isopurpurin III 899.
Isosulfocyanallyl in Senföl III 263.
Italienischgrün III 924, 954.

J.

Jäger's Methode der Gasanalyse III 558, 577.
Janusfarben III 851, 938, 946, 952, 956, 964, 966.
Japantalg III 587.
Jaune N III 834.
Jaune, solide III 948.
Jaune Indien III 834.
Jetschwarz III 932.
Jod, Nachw. in Salpetersäure 293, in Salpeter 474, 475, Untersuch. III 802.
Jodäthyl III 791.
Jodgrün III 971.
Jodlbauer's Stickstoffbest. II 382.
Jodlösung zur Maassanalyse 106, Urprüfung 107, Verwendung 109, Vorsicht beim Titriren von Sulfiten 108, zur Acidimetrie 109, zur Prüfung von Thiosulfat 111, zur Prüfung von Gespinnstfasern III 1026.
Jodmethyl III 790,
Jodoform III 688.
Jodzahl III 94, 122, 123, 128, bei Thran III 591.
Juncker's Gaskalorimeter 213, II 645.
Jute, Nachw. in Papier III 614, Unterscheidung von Leinen- u. Hanffaser III 1034, mikroskopisches Bild III 1045.

K.

Kadmium II 322, Best. II 323, Trennung von Zink II 323, Best. in Erzen und Hüttenprodukten II 323, K. des Handels II 325, Legirungen II 325.
Kälte, Verhalten von Schmiermitteln in der, III 49.
Kainit 456, 464, 468.
Kaiserschwarz III 1005.
Kali, Best., Allgemeines 457, Platinmethode 457, 464, 468, 472, Ueberchlorsäuremethode 466, 469, 472, andere Methoden 463, in Chilisalpeter 272, in Kalisalpeter 475, in Wein III 524, in Abfalllaugen von Kalksaccharat III 339, von Schlempenkohle des Strontianitverfahrens III 348. s. a. Chlorkalium, Kaliumsulfat etc.
Kalibriren von Maassgefässen 40, Fehlergrenzen 42, Temperaturkorrektion 45.
Kalidünger 473, II 410, 437.
Kalilauge als Normalflüssigkeit 93.
Kalirohsalze 464, vollst. Analyse 466.
Kalisalpeter 473, II 436, 459, Laugen 475.
Kaliumchromat, Anal. II 364, Bichromat II 365, III 811.
Kaliumpermanganat s. Chamäleon.
Kaliumplatinchlorid 456, 457, 460.
Kaliumsulfat, Anal. 456, 468, 471, 472.
Kalk in Kalkstein 426, 611, in Thomasmehl II 425, Knochenkohle III 348, für Zuckerfabrikation III 352, für Glasfabrikation 568, für Salmiakgeistfabrikation II 681, Berechnung des Zusatzes bei dieser II 682, in Wein III 524.
Kalk, Freier, Best. neben kohlensaurem 74, in Rohsoda 369, in gebranntem Kalk 613, in Mörtel 618, in Saccharat III 337, in Rübensaft III 314, s. a. Aetzkalk.
— Hydraulischer 625.
Kalkbrei 616.
Kalkmilch, spec. Gew. 428, 620.
Kalkmörtel 617, 620.
Kalksaccharat III 337, Abfalllauge davon III 339.
Kalkschlamm von kaustischer Soda 389.
Kalkstein für Soda 366, Chlorkalk 426, Mörtel 601, Prüfung auf Kohlensäuregehalt 142, 603, 604, Genaue Analyse 609.
Kalorimeter nach Fischer 230, Berthelot, Mahler, Hempel 234, Kröcker 236.
Kalorimetrisches Pyrometer 171.
Kaltschwarz III 925.
Kammerluft von Chlorkalkkammern 438.
Kampher III 689.
Kaolin 548.
Kapellen zum Abtreiben II 123.
Kaprinsäure in Branntwein III 438.
Karamel in Branntwein etc. III 454, in Wein III 500.
Karbazolgelb III 853. 950.
Karbidkohlenstoff in Eisen II 71.
Karbidschwarz III 868.
Karbolineum II 760.
Karbolsäure, rohe II 722, 752, s. a. Phenol.
Karbolsäurepräparate II 755.
Karbolseife II 755.
Karbonisirte Sodalaugen 375.
Karmin III 1019, 1022.
Karminlack III 1019.
Karmosin III 838.
Karnaubawachs III 150.
Karthamin III 1025.
Kartoffeln, Best. des Stärkegehaltes durch spec. Gew. III 372, App. v. Stohmann III 372, Waage v. Reimann III 374.
Karvakrol, Nachw. III 259.
Kaseïn III 690.

Kasseler Braun II 784.
Kasseler Gelb II 775.
Kastanienextrakt III 1002.
Katechu s. Catechu.
Katigenbraun III 925.
Kaustische Soda s. Soda, kaustische.
Kautschuk, Rohkautschuk III 220, vulkanisirter III 222, Geh. an reinem K. in Surrogaten III 237, in Schmierölen III 74.
Kautschuklösungen in Pasten III 241.
Kautschuköle III 85.
Kautschukstoffe III 241.
Kautsckuksurrogate III 229, s. Faktis.
Kautschukwaaren III 223, Füllmittel III 225, Schwefel III 226, 228, Mineralbestandtheile III 227, Unlösl. organische Fremdkörper III 239, Rohmaterialien: Goldschwefel III 242, Zinnober III 243, Schwefelchlorür III 243, Benzin III 243.
Physikal. u. mechan. Prüfung III 244, Verhalten geg. verdünnte Säuren III 245, Festigkeit III 246.
Kaiser & Schmidt's Pyrometer 173.
Kermesbeerenfarbstoff in Wein III 488, 510.
Kerzenmaterial III 140.
Kesselgase 195, 216, III 355.
Kesselspeisewasser 758.
Ketonblau III 880.
Kienruss, Nachw. in Kautschuksurrogaten III 238, 240.
Kieselguhr II 471.
Kieselsäure für Glasfabrikation 564, für Ultramarin II 793, Rolle in Thonen 502, Best. in Sodaprodukten 375, 403, 407, in Thon 506, 509, verschiedene Arten 509, 513, 514, 515, Best. in Bauxit 548, in Glas 587, in Farbglas 598, in Kalkstein 610, in hydraulischem Kalk 626, in Eisenerz II 9.
Kirschlorbeerwasser III 486.
Kirschwasser III 459.
Kjeldahl's Stickstoffbestimmung 227, II 378, III 541.
Klebfähigkeit der Stärke III 387.
Klinker (Cement) 644.
Knallquecksilber II 492.
Knochenkohle III 348.
Knochenmehl II 430.
Knochenphosphate II 421, 430.
Knublauch's App. für Best. von Ammoniak in Leuchtgas II 623, Ammoniakprober II 676, Best. von Ferrocyan in Gasreinigungsmasse II 666.
Kobalt, metallisches II 338, Nachw. in Eisenerzen II 4, Best. darin II 21, s. a. Nickel.
Kobaltfarben II 769, 777.
Kobaltultramarin II 769.
Kochsalz 342, denaturirtes 347.
König's Kolorimeter 771, Best. von Salpeterstickstoff II 388.
Kognac III 459.
Kohle für Explosivstoffe II 465, Best. in Pulver II 476, für Sodafabrikation 366, f. Gasfabrikation II 532, 539.
Brennwerth 222, 230, Probenahme 222, Best. von Wasser 223, Asche 223, Koks 224, Schwefel 226, Phosphor 227, Stickstoff 227, Kohlenstoff und Wasserstoff 228.
Kohlenoxyd, Best. mit der Bunte-Bürette 192, mit Orsat-App. 197, 200, in Luft 696, in Leuchtgas II 546, 566, 570, 604.
Kohlensäure, Einfluss auf Indikatoren 57, 60, auf Lackmus 64, auf Methylorange 69, auf Phenolphtalein 74, allgemein 92.
Best. in Feuergasen 184, mit Bunte-Bürette 190, II 565, mit Orsat-App. II 197, in Absorptionspipetten II 545, 572, nach Lunge 375, in Bikarbonat 415, 418, in Braunstein 425, in gebranntem Kalk 427, in Deacon-Gasen 437, in Bleichlaugen etc. 453, in Kalkstein 142, 603, 604, in Knochenkohle etc. durch Scheibler's App. III 348, durch Stammer's Röhre in Saturationsgasen III 353, in Bier III 549, in Gerbbrühen III 601, in Luft 679, in Wasser 742, in Abwässern 780, im Boden 804, in Phosphaten II 420, in Gaswasser II 579.
Kohlensaure Salze (s. a. Kohlensäure), Titriren mit Lackmus 66, mit Methylorange 69, mit Phenolphtalein 74, im Gasvolumeter 139, 142, App. v. Lunge&Marchlewski 142, in Schwefelkies 256, in Nitrocellulose II 477, in Kautschukwaaren III 228.
Kohlensaures Ammoniak II 694.
Kohlenstoff, Best. in Eisen II 56, auf trockenem Wege II 57, auf nassem Wege II 58, nach Corleis II 58, Abscheidung durch Kupfersulfat und nachfolgende Verbrennung II 61, nach Lunge & Marchlewski II 62, 64, nach Mc Creath II 63, nach Ullgren II 64, kolorimetrisch II 65, nach Peipers II 66, durch Verflüchtigung des Eisens II 66.
Best. von Graphit und Temperkohle II 67, von gebundenem Kohlenstoff II 68, Probe von Eggertz II 68, in Aluminium II 353.
Freier, in Theer II 714.
Kohlenwasserstoffe, schwere, Best. in Gasen II 544, 546.
Koks 366, II 541.
Koksprobe 224.
Kolanüsse III 195.
Kolanussextrakt III 209.
Kollodium-Seide III 1049, 1051.
Kolophonium, Nachw. in Kautschuksurrogaten III 236, s. a. Harze.
Kolorimeter von Schmidt & Haensch III 16, andere III 829.
Kolorimetrische Untersuchung auf salpetrige Säure 317, 629, 772, Salpetersäure 323, Eisen 325, Ammoniak 371, Kohlenstoff in Eisen II 65, 66, 68, Mangan II 76, Schwefel in Eisen II 99, Gold II 153, Kupfer II 209, Wismuth II 228, Sauerstoff im Leuchtgas II 599, Rhodan im Gaswasser II 680, Petroleum III 16, Indigo III 980, 982, Cochenille III 1020, Rothholzextrakt III 1023.
Kolumbiagelb III 852.
Kolumbiaschwarz III 860, 869, 940.
Kongobraun III 966.
Kongoechtblau III 862.
Kongogelb III 852.

Kongokorinth III 856, 859, 944.
Kongoorange III 952.
Kongoroth als Indikator 78, als Farbstoff III 853, 962.
Kongoviolett III 859.
Konservirungsmittel für Essig III 466, für Bier III 551.
Konsistente Schmiermittel (Maschinenfette) III 79.
Kopirfähigkeit von Tinte III 649.
Korallin, gelbes III 891, 971.
Korallin, rothes III 891.
Kornbranntwein III 458.
Kornwaage II 113.
Koppeschaar's Best. von Phenol II 748.
Kräuter III 203.
Kraftfuttermittel II 440.
Kramatomethode f. Arsenbest. 239, 319, 359.
Krapp III 954, 1024.
Krell's Apparat für Best. des spec. Gew. in Gasen II 656.
Kreolin II 755.
Kreosotöl II 759.
Kresol II 750, III 772, Unterscheid. von Phenol II 751.
Kresotingelb III 852, 950.
Kresylblau III 910.
Kreuzbeeren III 946, 1017.
Kroceïn s. Croceïn.
Krüger's App. für Rübenuntersuchung III 279.
Krystalle, Gehalt von Füllmasse an, III 328, in Zucker III 332.
Krystallponceau III 840, 958.
Krystallsoda 409.
Krystallviolett III 884, 936.
Kubaschwarz III 871, 942.
Kubel-Tiemann's Chamäleonmethode 717.
Küpenbildung III 927.
Küpenmethoden zur Indigoanalyse III 985.
Küster's Theorie der Indikatoren 58.
Kugelhahnpipette 334.
Kugelschwimmer 48.
Kunstwolle III 1044.
Kupellation im Silber II 123, im Gold II 150, 157.
Kupfer des Handels II 214, Gesammtanalyse II 215, Bestimmung von Sauerstoff II 223, Schwefel II 224, Phosphor II 224, Arsen II 225, Antimon II 226, Wismuth II 226, Zinn II 229, Selen und Tellur II 229. Schwarzkupfer II 230, Cementkupfer II 231.
Kupfer, Best. in Kupfererzenstein, Handelskupfer II 214, in Schwefelkies 253, Abbränden 262, Boden 808, Eisenerz II 3, 22, Eisen II 87, in Bronze II 238, in anderen Legirungen s. d., in Wein III 499, in Kupfererzen II 179, 212, gewichtsanalytisch II 181, schwedische Probe II 182, elektrolytisch II 185, als Sulfür II 197, durch Thiosulfat II 198, als Rhodanür II 199, maassanalytisch II 201 (mit Zinnchlorür II 201, mit Cyankalium II 204, mit Rhodankalium II 206, 221, als Jodid II 207, 216), kolorimetrisch II 209. Trennung von Aluminium II 354, 356.
Kupferacetat II 371.
Kupferasche II 233.
Kupferbäder II 248.
Kupferblau III 850.
Kupferschwarz III 851.
Kupferchlorid II 370.
Kupferfarben, blaue II 768, grüne II 775.
Kupferlegirungen mit Phosphor II 235, mit Silicium II 236, mit Mangan und anderen Metallen II 237, Bronzen II 238, mit Gold und Silber II 247, mit Aluminium II 355, 356.
Kupfermenge bei Zuckerbestimmungen, Reduktionstabellen III 285, 289, 364, 429, 431, 433.
Kupferoxydammoniak als Reagens auf Faserstoffe III 1028.
Kupferschlacken II 211, 212.
Kupferstein II 212.
Kupfervitriol II 369.
Kurkuma 78, III 946.
Kurkumeïn III 834.
Kurkumin III 871, 950.
Kyrogenbraun III 924.

L.

Lac-Dye III 954, 1022.
Lachsroth III 856.
Lacke (Firnisse) III 167, flüchtige III 172, fette III 173.
Lackmoid 77.
Lackmus 62, Wirkung der Kohlensäure 64, andere schwache Säuren 65.
Lackmuspapier 66.
Lackmustinktur 62.
Lävulose, Best. III 416, 433, 502.
Lagermetall, Anal. II 287, Angriff durch Schmieröle III 67.
Lanacylfarben (blau, violett etc.) III 845, 938.
Lanafuchsin III 846, 962.
Langen's Absüssspindel III 316.
Lavendelöl als Denaturirungsmittel III 426.
Leder III 584, lohgares III 602, Wasser III 602, Asche III 603, Fett III 603, auswaschbares III 604, Hautsubstanz III 605, Zucker III 606, Schwefelsäure und Kalk III 608, spec. Gewicht III 608, Durchgerbung III 609, Haltbarkeit III 609, Wasseraufnahme III 610.
Sämischleder III 610.
Lederbraun III 920.
Ledergelb III 921.
Legirungen, Probenahme II 107, silberähnliche, Unterscheidung von Silber III 144, goldähnliche III 165, s. a. Blei, Kupfer, Zinn etc.
Lehner-Seide III 1049.
Lehrbücher der chemisch-technischen Analyse 4.
Leim II 509, Nachw. in Schmiermitteln III 76.
Leimfestigkeit des Papieres III 616, 617.
Leinenfaser, Nachw. in Papier III 615, Unterscheidung von Baumwolle III 1034, von Jute u. Hanf III 1034, mikroskop. Bild III 1045.
Leinölfirniss III 168.
Letternmetall II 269.
Leuchtgas s. Gasfabrikation.
Leuchtgasbestandtheile in Abwässern 782.
Leuchtpetroleum s. Petroleum.
Leuchtwerth s. Lichtmessung.
Lewaschew's Best. von Kohlensäure in Luft 685.
Lichtechtheit von Farbstoffen III 827.
Lichteinheit II 789.
Lichtgrün III 878, 952.
Lichtmessung bei Gas II 634, Photometer II 637, bei Petroleum III 23.
Lignin, Nachweisung III 1027.
Liköre III 434.

Lindo-Gladding's Best. von Kali 458.
Liter, Definition 40.
Lithopon II 789.
Lochungsfestigkeit von Cement 671.
Löslichkeit von Oelen III 112.
Loewenthal - Schroeder's Best. von Gerbstoff III 563.
Luft, Unters. 678, auf Kohlensäure 679, minimetrisch 687, verschiedene Verfahren 689, auf Ozon 690, Wasserstoffsuperoxyd 692, Ammoniak 693, salpetrige Säure 694, organische Substanzen 695, Kohlenoxyd 696, Schwefelwasserstoff 701, schweflige Säure 702, Chlor 703, Salzsäure 703.
Luftpyrometer 168.
Lunge's Nitrometer und Gasvolumeter s. d., Best. von Gesammtsäure in Röstgasen 266, von Eisen auf kolorimetr. Wege 325, von Kohlensäure in Luft 687, in Bikarbonat 418, von Mangandioxyd 423, von Chlorkalk 446, Trennung der verschiedenen Kieselsäuren 509, 515, kolorim. Best. von salpetriger Säure 321, von Salpetersäure 323, von Kohlenstoff in Eisen II 62, 64, von Stickstoff in Nitrocellulose, Dynamit etc. II 478, von Cellulose in Pyroxylin II 481, App. zur Destillation des Theers II 715, Theerprüfer II 762.
Lunge u. Lwoff, Best. von salpetriger Säure 321, von Salpetersäure 323.
Lunge u. Marchlewski's Kohlensäure-Apparat 142.
Lunge u. Rey, Kugelhahnpipette 334.
Lunge u. Weintraub, Best. von Cellulose II 481.
Lupulinsäure III 538.
Lutter III 421.
Lux's Gaswaage II 652.
Lysol II 755.

M.

Maassanalyse, Geschichte 3, Begriff 39, Aichung der Gefässe 39, Büretten 46, Pipetten 52, Qualität des Glases 54, Indikatoren 55 (s. d.).
Mac Creath's Best. von Kohlenstoff in Eisen II 63.
Magdalaroth III 916.
Magnalium II 357.
Magnesia-Cement 634.
Magnesium-Aluminiumlegirungen II 356.
Magnesiumchlorid in Salzsoolen 36, in Chlorkalium 470.
Magnesiumsalze in Kalirohsalz 466, in Kalkstein 612, Cement 642, Einfluss auf Best. der Härte des Wassers 712.
Mahlung des Cements 648.
Maischen III 402, verzuckerte (süsse) III 402, vergohrene III 409, Melassen-M. III 415, Prüf. mit Jodlösung III 403, Best. von Zucker III 405, 411, Säure III 407, 413, Vergährungsgrad III 411, Maltose u. Dextrin III 407, 413, Treber III 414, Stickstoffgehalt u. Stickstoffumsatz III 415, Biermaische s. Bier.
Malachitgrün III 877, 952.
Maltose III 407, 413, 431.
Malz, Grünmalz III 398, verflüssigende u. verzuckernde Kraft III 398, Geh. an Säure III 401, Darrmalz III 402, für Bierbrauerei III 542, mechanische Analyse III 543, Extraktbest. III 544.
Manchesterbraun III 833.
Mandarin III 837.
Mangan in Weldonschlamm 430, Thon 636, Boden 799, Eisenerz II 2, 12, Trennung von Eisen u. Thonerde II 13, Abscheidung als Dioxyd II 16, 37, 72, als Sulfid II 18, Best. in Eisen II 71, in Kupfer II 236, in Bronze II 240, Trennung von Aluminium II 355, maassanal. Best. nach Volhard II 37, 72, nach Hampe II 73, andere Verfahren II 75, kolorimetrisch II 76.
Mangandioxyd, Best. in Braunstein 422, gasvolumetrisch 423, in Weldonschlamm 429.
Manganerze II 343.
Manganlegirungen II 342.
Mangansalze II 363.
Mannit III 504, 523.
Manometer 158.
Markgehalt von Zuckerrüben III 279.
Martinsgelb III 830.
Marx-Trommsdorff's Salpetersäurebest. 736.
Maschinenfette, konsistente III 80, s. a. Schmiermittel.
Mastix III 189.
Maumené's Probe für Oele III 113.
Mauveïn III 915.
Mehrflammenbrenner 35.
Meidinger's Element II 187.
Meissl'sche Best. der Gährkraft von Hefe III 419.
Mekonggelb III 865.
Melasse III 333, 394, Nachw. in Farbholzextrakten III 1002.
Melassefutter II 455.
Melassenmaische III 415.
Melassepottasche 481.
Melasseverarbeitung, Produkte III 337, s. a. Kalksaccharat, Osmose, Strontianitverfahren.
Meldolablau III 910, 938.
Melogenblau III 863.
Mennige II 779.
Mercerisirte Baumwolle III 1046.
Messing II 245.
Messinger's Acetonbest. III 694, 788.
Metalle, Probenahme II 107.
— giftige in Essig III 465.
Metaminblau III 911.
Metanilgelb III 834, 948.
Metaphenylenblau III 916, 936.
Methan, Best. II 551, 569.
Methylalkohol, Unters. III 691, 786, als Denaturirungsmittel III 456.
Methylanilin III 761.
Methylanthracen II 743.
Methyldiphenylamin III 766.
Methylenblau III 908, 936.
Methylengrün III 909.
Methylorange 56, 59, 67, 68, Einfluss von Kohlensäure 69, Temperatur 69, Verhalten gegen Basen 70, starke Säuren 70, schweflige Säure 71, Phosphorsäure 71, salpetrige Säure 71, Handelssoda 393, als Farbstoff III 834, 948.
Methylrosanilin III 971.
Methylviolett III 883, 936, 971.
Methylzahl bei Harzanalyse III 185.
Mikadobraun III 966.
Mikadofarben III 871.
Mikadoorange III 952.
Mikroskopische Untersuchung

von Abwässern 784, von Papierfasern III 613, der Stärke III 378, der Gespinnstfasern III 1045.
Milchsäure III 695, in Wein III 501, 523, in Gerbbrühen III 599.
Mimosa III 873, 950.
Mineralbestandtheile des Weins III 476.
Mineralboden-Analyse 792, mechanische Unters. 793, physikal. Unters. 796, Absorptionsfähigkeit 796, Wasserkapacität 797, chemische Unters. 798, Humus 802, Kohlensäure 803, Stickstoff 804, Schwefelsäure 806, Eisen 807, Kupfer, Blei 808, Zink 809.
Mineralöle III 1, Literatur III 1, Nachw. in Schmiermitteln III 83, emulgirbare III 83, in fetten Oelen III 118, in Kautschuksurrogaten III 237, in ätherischen Oelen III 266, für Gerberei III 591, s. a. Petroleum etc.
Mineralölbrenner 38.
Mineralphosphate II 419.
Mineralsäuren in fetten Oelen III 117, in Essig III 462, s. a. freie Säure.
Minimetrisches Verfahren der Kohlensäurebest. in Luft 687.
Mischsäuren 294.
Mittelöl (Steinkohlentheer) II 721.
Mörser 20.
Mörtel (Kalkmörtel) 617.
Mörtelausgiebigkeit d. Cements 673.
Mörtelindustrie 599.
Moëllon III 591.
Mohr'sches Liter 40.
Mohr'sches Salz zur Chamäleontitrirung 101.
Mohr-Lévy's Best. von Sauerstoff in Wasser 749.
Molisch's Reagens für Unterscheidung von thierischer u. pflanzlicher Faser III 1032.
Molybdän II 348.
Molybdänmethode für Best. von Phosphorsäure II 25, 393, für Thomasmehl II 405.
Monazitsand II 359.
Monomethylanilin III 761, 764.
Moorboden 809.
Morin III 1015.
Morphin III 697.
Moste III 502.
Muencke-Brenner 35.
Mungo (Kunstwolle) III 1044.
Muscarin III 910, 940.
Muster s. Proben.
Mutterkorn III 198.
Myrrha III 192.

N.

Nachdunkeln der Tinten III 627, 641.
Nachtblau III 889, 936.
Naphtalin, rohes II 723, reines II 738, III 741.
Naphtalinfarbstoffe III 906.
Naphtalingrün III 890, 954.
Naphtalinrosa III 916, 971.
Naphtazarin III 906.
Naphtazinblau III 917, 936.
Naphtindon III 915.
Naphtol III 699, 772.
Naphtolgelb III 830, 946.
Naphtolgrün III 907, 952.
Naphtolreaktion auf Zucker III 273.
Naphtolschwarz III 932.
Naphtylamin III 767, als Reagens auf Holzfaser III 1027.
Naphtylaminbraun III 966.
Naphtylaminschwarz III 932.
Naphtylblau III 859, 936.
Naphtylenroth III 856, 964.
Naphtylphenylamin III 768.
Naphtylviolett III 936.
Napolin III 894.
Natrium, Nachw. in Aluminium II 352.
Natriumaluminat bei der Bauxitverarbeitung 550, Analyse 559, Titriren mit Methylorange 72, in Sodaprodukten 375, 403.
Natriumbichromat II 366, III 811.
Natriumkarbonat, chemisch reines 83, 407, Nachw. in Pottasche 480, als Grundlage der Acidimetrie 83, Volumgewichte der Lösungen 391, 392, Bestimmung des Titers 66, 69, 74, 139, 142, 393, 404.
Natriumnitrit III 809.
Natriumsilikat in Sodaproduktion 375, 403, 407.
Natriumsulfat in technischem Sulfat 353 (s. Sulfat), in Rohsoda 372.
Natriumthiosulfat s. Thiosulfat.
Natron, Best. in Thonerde des Handels 561, nutzbares in Sodarückstand 380, in W… III 524.
Nerolschwarz III 849, 932.
Nessler's Reagens 722, 7…
Neublau III 910.
Neucocceïn III 840.
Neufuchsin III 882, 962.
Neumethylenblau III 908, 91… 940.
Neupatentblau III 878, 879, 9…
Neuphosphin III 837, 950.
Neusolidgrün III 877.
Neutralblau III 936.
Neutrale Zone bei Verbrennung… vorgängen II 535.
Neutralgrau III 917, 940.
Neutralisationsmittel für Bi… III 552.
Neutralisationspunkt verschi… dener Indikatoren 76.
Neutralroth III 914.
Neuviktoriablau III 889.
Neutralviolett III 914.
Nichtzucker in Melasse III 33…
Nickel II 327, Abscheidung mi… Kobalt von anderen Metalle… II 328, Trennung von Kobal… II 331, specielle Methoden … 330, Handelsnickel II 335… Nachw. u. Best. in Eisener… II 4, 21, in Eisen II 77, i… Aluminium II 355.
Nickelbäder II 341.
Nickelerze II 333.
Nickellegirungen II 339.
Nickellösung, ammoniakalische… als Reagens auf Faserstoffe… III 1028.
Nickelstahl II 78, 343.
Nigrisin III 938.
Nigrosalin III 1005.
Nigrosin III 918, 936, 938.
Nilblau III 910, 911, 936.
Nitranilin III 770.
Nitrate, Best. im Nitrometer 12… s. Salpeter etc.
Nitrir-Abfallsäuren 294.
Nitrirungsprobe für Benzol II… 729, III 739.
Nitrite, Best. in Nitrose 126, … 305, Natriumnitrit III 809.
Nitroalizarin III 901.
Nitrobenzol III 743.
Nitrocellulosen II 476, Nitro… meter für, 126, II 476, Stabi… litätsprobe II 496.
Nitrofarbstoffe III 831.
Nitroglycerin, Anal. II 483, … Nitrometer für, 126.
Nitrometer zur Prüf. von Chamäleon 102, Beschreib. 122,

N. für Salpeter, Pyroxylin etc. 127, mit Anhängefläschchen 128, Reduktion der Angaben 129, Anwendungen 129, zur Anal. von Salpetersäure 279, von Mangandioxyd 424, von Chlorkalk 446, von Nitrocellulose II 478, von Amylnitrit III 663.
Nitronaphtalin III 743, in Schmieröl III 75, 118.
Nitrophenin III 874.
Nitrose 124, in Kammersäure 303, 304.
Nitrotoluol III 743.
Noir Vidal III 923, 924.
Normalalkalien 91, analytischer Werth 93.
Normalammoniak 91.
Normaljodlösung s. Jodlösung.
Normalkerzen II 635.
Normallampe II 636.
Normallösungen, Vorrathsflaschen 50, Allgemeines 79, empirische 81.
Normalnatron 91.
Normaloxalsäure 82, 88, für Luftanalyse 681.
Normalsäuren 81, Werthe 90.
Normalsalpetersäure 82.
Normalsalzsäure 85, Aufbewahrung 88.
Normalsand f. Cementprüfungen 649.
Normalschwefelsäure 81.
Normalthone 525, 526.
Normaltinte III 623, 625, 641, 651.
Nuces Colae III 195.
Nutzeffekt von Oefen 184, II 538.
Nyanzaschwarz III 860, 932.

O.

Obstwein III 519, 527.
Oele und Fette, quantit. Untersuch. III 88, Hehner'sche Zahl III 89, Säurezahl III 90, Verseifungszahl III 92, Aetherzahl III 94, Hübl'sche Jodzahl III 94, Acetylzahl III 97, Reichert-Meissl'sche Zahl III 99, physikalische Methoden III 100, spec. Gewichte III 100, Schmelz- u. Erstarrungspunkte III 102, Brechungsexponenten (Refraktometer) III 103, Polarisation III 109, Flüssigkeitsgrad III 109, Geruch u. Geschmack III 109, Qualitative Reaktionen III 109, Löslichkeit u. Erwärmungsprobe III 112, Bestimmung einzelner Bestandtheile III 113, fremde Bestandtheile III 116, Untersuch. der flüssigen Fette (Oele) III 121, der festen Fette III 124, Rohfette, Oelkuchen etc. III 129.
Oele, ätherische s. Aetherische Oele.
Oelkuchen II 440.
Oelsaaten, Oelkuchen III 129.
Ofenbrüche II 381.
Olein III 147.
Oleomargarin III 147.
Oleum s. Schwefelsäure, rauchende.
Olibanum III 192.
Opium III 197.
Opiumextrakt III 214.
Opiumtinktur III 217.
Optische Prüfung von Schmiermitteln III 62, von ätherischen Oelen III 253.
Optisches Pyrometer 170.
Orange (Farbstoffe) III 834, 836, 837, 948.
Orcin III 1008.
Organische Farbstoffe, natürliche 972.
Organische Präparate III 652.
Organische Säuren in Wein III 500.
Organische Substanzen in Luft 695, Wasser 715, Abwässern 768, 769.
Oriolgelb III 874, 950.
Orlean III 1017.
Orsat-Apparat 195.
Orsat-Lunge-Apparat 198.
Orseille III 954, 1008.
Orseille-Ersatz III 834, 958.
Orseille-Extrakt III 1010.
Orseillin III 958.
Orseilleroth III 958.
Orseilleviolett III 1010.
Osmosewässer III 345.
Oxalsäure III 700, 793, als Titersubstanz 82, 88, 98, zur Wasserprüfung 717, Luftanalyse 681.
Oxaminblau III 859, 944.
Oxaminmarron III 968.
Oxaminviolett III 859, 944.
Oxyazoverbindungen III 835.
Oxychinone III 897.
Oxydiaminschwarz III 940, 942.
Oxydirbarkeit des Wassers 719, 769.
Oxyfettsäuren in Degras etc. III 593.
Oxyketonfarbstoffe III 922.
Oxyphenin III 873.
Ozokerit III 36, 155.
Ozon in Luft 690.

P.

Päonin III 891.
Palatinroth III 958.
Palatinscharlach III 839, 956.
Palatinschwarz III 851, 940.
Palladium, Anwendung in der Gasanalyse 205, II 548, 555.
Palladiumasbest II 555.
Palladiumchlorür zur Nachweis. von Kohlenoxyd 699.
Palladiumschwamm zur Best. von Wasserstoff 205.
Papier III 611, Aschengehalt III 611, Prüfung auf Faserstoffe III 612, auf Holzschliff III 616, auf Leimfestigkeit III 616.
Paraffin in Rohpetroleum III 9, 29, aus Braunkohlen III 25, in Schmiermitteln III 77, in Wachs III 151, Best. des Schmelzpunktes III 152, im Ceresin III 155.
Paraffinkerzen III 152.
Paraldehyd III 701.
Paranitranilinroth III 964.
Paraphenylenblau III 918, 936.
Pariserblau II 765.
Pariserlack III 1019.
Parkes' Best. von Kupfer durch Cyankalium II 204.
Pasten III 218.
Patentblau III 878, 932, 934.
Patentfustin III 946, 1016.
Patentschwarz III 849.
Pauly-Seide III 1051.
Pear-Oil III 661.
Pech, von Steinkohlentheer II 724, 763, Brauerpech III 555, in Rohpetroleum III 7, 31, in Schmiermitteln III 77.
Pechblende II 345.
Peclet's Anemometer 159, Differenzialanemometer 162.
Pegu III 195.
Pegubraun III 966.
Peipers' Strichprobe für Eisen II 66.
Penot's Best. von Chlor in Chlorkalk 445.
Pensky-Martens' App. für Flammpunktsbest. bei Mineralölen III 56.
Pentosane als Futtermittel II 452.

Perchlorat, Best. in Salpeter 283, II 434, 462.
Perchloratmethode für Kalibestimmung 457, 468.
Permanentweiss II 790.
Permanganat s. Chamäleon.
Permanganate, Analyse II 563.
Perrot's Gasofen 36.
Persio (Persico) III 954, 1010, 1012.
Persischgelb III 841.
Perubalsam III 183, 187.
Peruguano, roher II 427, aufgeschlossener II 429.
Petermann, Best. von citratlösl. Phosphorsäure II 400.
Petiotisirter Wein III 516.
Petroleum, Nachw. in Benzol II 737, Untersuch. des rohen III 2, spec. Gew. III 2, Wassergehalt III 2, mechanische Verunreinigungen III 3, Ausbeute an Benzin, Leuchtpetroleum, Schmieröl III 3, für Fabrikbetrieb III 3, für Zoll- und Handelszwecke III 4, Entflammbarkeit III 7, Geh. an Pech u. Asphalt III 7, Verdampfungswärme III 10. Leuchtpetroleum, kolorimetr. Untersuch. III 16, spec. Gew. III 17, Viskosität III 17, Erstarrungspunkt III 17, Flammpunkt III 18, Abel's Petroleumprüfer III 18, Brennbarkeit III 20, fraktionirte Destillation III 20, Schwefelgehalt III 21, Raffinirung III 23, Leuchtwerth III 23, Löslichkeit in Alkohol III 25.
Pettenkofer, Best. von Kohlensäure in Luft 679.
Pfeiffer's Methoden der Gasanalyse II 571.
Pflanzenfarbstoffe in Wein III 488, 510.
Pflanzenstoffe, scharfe, in Essig III 465.
Pflaster III 209.
Phenacetin III 702.
Phenaminblau III 942.
Phenetolroth III 839.
Phenocyanin III 913, 940.
Phenoflavin III 836, 948.
Phenol für Explosivstoffe II 471, Unters. von Rohphenol II 722, qualit. Nachw. II 745, Wassergehalt II 746, quant. Best. II 748, reines III 771, Kresole in Ph. III 750, Nachw. in ätherischen Oelen III 259.
Phenolphtaleïn als Indikator 56, 61, 73, Verhalten gegen kohlensaure Salze 74.
Phenylenbraun III 833.
Phenylendiamin III 763.
Phenylhydrazin als Reagens auf Holzstoff III 1027.
Phloroglucin als Reagens auf Holzstoff III 1027.
Phloxin III 894, 960.
Phosgen III 802.
Phosphate als Düngmittel II 419.
Phosphin III 920, 948.
Phosphor II 502, Anwendung zur Gasanalyse II 547, Best. in Kohlen 227, in Eisen II 101, in Kupfer II 224, 234, in Bronze II 243.
Phosphorbronze II 240.
Phosphorkupfer II 240.
Phosphoroxychlorid III 809.
Phosphorsäure, Titrir. mit Methylorange 71, Best. in Soda 408, Pottasche 481, Glas 596, Boden 800, Eisenerz II 3, 25, Düngmitteln II 390, maassanal. Best. der Gesammt-Ph. II 391, wasserlösl. Ph. II 392, gewichtsanal. Best. der Gesammt-Ph. II 393, citratlösl. Ph. II 399, Ph. in Thomasmehl II 403, 424, in Knochenkohle III 352, in Wein III 497, 523.
Phosphorsäurehaltiges Glas, Analyse 596.
Phosphorwasserstoff in Acetylen II 705.
Phosphorzinn II 291.
Photometer II 637, III 23.
Photometrie s. Lichtmessung.
Phtaleïne III 892.
Phtalsäure III 703, 784.
Phtalsäureanhydrid III 784.
Pikrate II 489.
Pikrinsäure II 489, III 830, 946, in Bier III 553.
Pinksalz II 375.
Pipetten 52, mit Ueberlauf 53.
Platin II 166, 167, nasse Proben II 168, Einfluss auf Goldprobe II 162, Anwend. zur Verbrennung von Methan II 556.
Platinchlorid für Kalibest. 456, 459, Darstellung 460.
Platinkapillare für Gasanalyse II 557.
Platinlegirungen II 170.
Platinmethode für Kalibest. 456, 464, 468, 472.
Platinsand, Untersuch. II 167.
Platintiegel, Reinigung 34.
Plattner's Löthrohrprobe f. Gold II 151, Chlorationsmeth. II 152.
Plutobraun III 968.
Plutoschwarz III 868, 942.
Poirrier's Blau als Indikator 78.
Polarisation von Oelen III 100, von Zucker III 281, 296, 318. Tabellen über Inversionspolarisation III 320, für Handelszucker III 330, Osmosewässer II 345, von Rohrzuckerprodukten III 359, bei Branntweinunters. III 441, bei Weinuntersuchung III 483, 484.
Polarisationsapparate für ätherische Oele III 253, für Zucker III 270, Vergleichung mit Brixgraden III 304.
Polyazofarbstoffe III 861.
Polychromin III 872.
Polyphenylschwarz III 867, 942.
Ponceau III 837, 839, 840, 958.
Porosität von Thonwaaren 534.
Portlandcement 635, Analyse 641, spec. Gewicht (Volumenometer) 645, Mahlung 649, Abbinden 650, Volumbeständigkeit 653, Glühprobe 654, Darrprobe 654, Kochprobe 655, Treiben 656, Festigkeit 658, Adhäsion 670, Biegungsfestigkeit 670, Lochungsfestigkeit 670, Mörtelausgiebigkeit 673, Wasserdurchlässigkeit 673, Frostbeständigkeit 674, Abnutzbarkeit 675.
Pottasche, Fabrikation 476, des Handels 479, 481, für Glasfabrikation 567.
Pottaschenschmelze 478, Rückstand 482.
Präparirsalz II 375.
Presshefe III 418.
Pressschlamm III 317.
Presstalg III 147.
Primrose III 894.
Primulin III 872, 950.
Prinsep's Legirungen für Pyrometrie 168.
Probedrucken III 822.
Probegold II 161.
Probekörper für Cementprüfung 662.
Proben, trockene, für Eisen II 43.

Proben, Sammeln und Aufbewahrung 19.
Probefärben III 814.
Probenahme 8, von stückigem Material 9, Zerkleinerung 11, Füllen in Gläser 13, von Chemikalien 14, Flüssigkeiten 19, Gasen 19, 183, 185, II 563, Kohlen 222, rauchender Schwefelsäure 331, Salz 343, kaustischer Soda 411, Thon 535, Wasser 704, Abwässern 764, Mineralboden 792, Moorboden 809, Eisenerz II 6, Eisen II 52, Erzproben II 105, Metalle u. Legirungen II 107, Düngmittel II 418, Oelkuchen etc. II 440, Gasreinigungsmasse II 662, Calciumkarbid II 699, Seife III 131, Zuckerrüben III 269, Wein III 470, Gerbstoffen III 575, Kautschukwaaren III 224.
Probenzieher, mechanische 11.
Probespäne von Metallen, Verunreinigungen II 111.
Probestecher 15.
Probirblei II 117.
Probiren von Silber, Gold u. s. w. s. d.
Probirnadeln II 131.
Probirstein II 131.
Procter's Glockenfilter für Gerbstoffbest. III 580.
Protein (Roh-) in Futtermitteln II 442.
Prune III 912, 938.
Pseudocumidin III 761.
Pülpe von der Stärkefabrikation III 388.
Pulver, rauchloses II 494.
Purpurin III 900, 956, 971.
Purpurinamid III 971.
Purpurlackroth III 1024.
Putzabfall von Gerste u. Malz III 554.
Putzöl aus Rohpetroleum III 25.
Puzzolane 621.
Pyknometer für Alkohol, neue Vorschriften III 444.
Pyraminorange III 852, 853, 948.
Pyrazolonfarbstoffe III 875.
Pyridinbasen, Best. II 721, 758, als Denaturirungsmittel III 423, 424, 455.
Pyrit s. Schwefelkies.
Pyrogallol III 704, als Reagens für Stickstoffsäuren 735, in der Gasanalyse II 547.
Pyrometer 167, kalorimetrische 170, elektrische 171.
Pyrometrische Prüfung des Thons 519.
Pyronin III 876, 962.
Pyrotinorange III 837.
Pyroxylin II 476, Nitrometer für P. 126 s. a. Nitrocellulosen.

Q.

Quartation II 151, 155, mit Kadmium II 164.
Quarz in Thon s. Sand.
Quecksilber II 171, Erze II 171, Destillationsprobe II 171, Eschka's Goldamalgamationsprobe II 172, elektrische Probe II 174, Prüfung auf Verunreinigungen II 176, quant. Analyse II 176, Reinigung II 178.
Quecksilbersalbe III 218.
Quercetin III 1014, Quercétine industrielle III 1014.
Quercitron III 946, 1013.
Quercitronextrakt III 1013.

R.

Raffinationsgrad von Schmiermitteln III 78.
Raffinose III 321, 322, 331.
Raffinoseformel III 320, 345.
Rapskuchen II 453.
Rauchgase, Untersuch. 184, 216, III 355, Verlust an Wärme durch R. 216.
Rauchloses Pulver II 490.
Rauracienne III 838.
Reagenspapiere III 208.
Realgar III 301.
Rechentafeln 177.
Reducirbarkeit der Eisenerze II 48.
Reducirender Zucker s. Invertzucker.
Reduktion von Gasvolumen 129, s. Gasvolum.
Reduktionsrohr für Gasvolumeter 131.
Refraktometer III 103, 125, 127, 161.
Reginaviolett III 934.
Regulus Antimonii II 309.
Reibechtheit von Farbstoffen III 826.
Reich's App. zur Bestimmung von Schwefeldioxyd 263.
Reichert-Meissl'sche Zahl III 99, 128.
Reimann's Kartoffelwaage III 378, Aschenwaage III 611.
Reinhardt's Meth. zur Anilinölunters. III 753, 754.
Reinheitsquotient des Rübensaftes III 310, des Rohrzuckers III 360.
Reinigung von Platintiegeln 34, von Büretten 49.
Reinigungssäure von Steinkohlentheerprodukten II 718.
Reinigungsverlust bei denselben II 728.
Reissfestigkeit von Kautschukwaaren III 246.
Renaturirter Spiritus, Nachweis III 456.
Rendement des Zuckers III 333.
Resoflavin III 922, 948.
Resorcin III 704, 775.
Resorcingelb III 835.
Resorcinphtalein III 892.
Rheonin III 921, 950.
Rhodamin III 895, 960, 962.
Rhodanammonium II 696, zum Titriren von Silberlösung von Volhard II 138.
Rhodankalium 500.
Rhodansilber, Verarbeitung auf Silber II 143.
Rhodanverbindungen, Nachw. in Bikarbonat 414, in Gasreinigungsmasse 498, in Gaswasser II 679.
Rinden III 203.
Roccellin III 837.
Rock Scarlet III 855.
Röllchenprobe für Gold II 157.
Röse's Best. von Fuselöl III 442.
Röstgase von Schwefelkies, Best. von SO_2 263, von Gesammtsäure 266.
Rohbenzol II 718.
Rohfaser in Futtermitteln II 445.
Rohnaphtalin II 723.
Rohphenol II 722.
Rohrzucker in Dicksaft u. Syrup III 318, in Likör III 440, in Wein III 482, eigentlicher Rohrzucker III 358.
Rohrzuckerindustrie III 355.
Rohschwefel 238, Abbrände 259.
Rohsoda 368.
Rohsodalauge 372.
Rohweinstein III 722.
Romancement 631.
Rosanilin III 880.
Rosazurin III 855, 859, 964.

Rose bengale III 894, 960.
Rose's Kupferbestimmung II 197.
Rosindulin III 960.
Rosinenwein III 517.
Rosmarinöl als Denaturirungsmittel III 426.
Rosolan III 916.
Rosolsäure III 891, 971, als Indikator 682.
Rosolsäurefarbstoffe III 891.
Roth für Seide III 844.
Rothanilin III 753.
Rothe's Aetherverfahren zur Trennung von Eisenoxyd u. Thonerde II 10.
Rothe Farben, anorganische II 778, organische natürliche III 1018.
Rothholz III 954, 1023.
Rothholzextrakt, Nachweis in Orseilleextrakt III 1011.
Rothviolett III 934.
Rouge M III 855.
Roxamin III 844, 958.
Rübensaft III 293, spec. Gew. III 294, Best. von Zucker III 296, von Wasser u. Nichtzucker (Reinheitsquotient) III 310, Asche III 312, Invertzucker III 313, Alkalität III 314, Farbe III 315.
Rübenzucker s. Zucker.
Rüdorff's Apparat zur Best. von Kohlensäure II 607.
Rum III 159.

S.

Saare's Best. von Wasser in Stärke III 384.
Saccharin III 705, Nachw. in Wein III 494, 517, in Bier III 554.
Saccharometer III 294, 405.
Saccharose III 324.
Sämischleder III 610.
Säurebeständigkeit von Thonwaaren 544.
Säurefarbstoffe III 813, 814.
Säuregelb III 833.
Säuregehalt von Röstgasen 266, in Gay-Lussac-Gasen 298, von Chlorlaugen 428, Abwässern 771, in Stärke III 386, von Grünmalz III 401, von Maische III 409, 413, von Hefe III 416, von Branntwein und Likör III 437, von Essig III 462, von Wein III 477, 515, 517, von Bier III 549, von Gerbstoffbrühen III 598, von Schmieröl III 63.
Säure, flüchtige in Branntwein u. Likör III 438, Wein III 477, 520.
Säure, freie, in schwefelsaurer Thonerde 557 (s. a. Säuregehalt).
Säurealizarinblau III 903.
Säurealizaringrün III 904.
Säureblau III 889.
Säurebraun III 966.
Säuren in Bleikammergasen 302.
Säuren, Wirkung auf Glas 576.
Säurefuchsin III 882, 960.
Säureviolett III 884, 885, 889, 890, 934.
Säurezahl bei Untersuch. von Oelen III 90, 121, von Wachs III 148, von Harzen III 178, von ätherischen Oelen III 256.
Safflor III 1025, Safflorextrakt, Safflorkarmin, Safflorroth III 1025.
Safranin III 914, 962, 971.
Safrosin III 894, 960.
Salben III 218.
Salicinroth III 854, 962.
Salicylsäure III 708, 783, Nachweis in Wein III 495, 510, in Bier III 551.
Salinenbetrieb 340.
Salmiak II 693.
Salmiakgeist II 681, III 809, spec. Gew. II 686, Untersuchung II 687, Wirkungswerth von Kalk bei Darstellung von S. II 681.
Salmroth III 856, 875.
Salol III 710.
Salpeter s. Salpetersäure, Chilisalpeter, Kalisalpeter, Nachw. in chlorsaurem Kali 454.
Salpeterhaltige Düngmittel, Bestimmung des Stickstoffs II 382.
Salpeterproben, summarische 271.
Salpetersäure, Eigenschaft 285, spec. Gewicht 286, 288, Temperaturkorrektion dafür 290, Untersuch. auf Untersalpetersäure 291, anderweitige Substanzen 292, Jod 293, Kolorimetrische Bestimmung kleiner Mengen 323, Bestimmungsmethoden im Allgemeinen 273, Methode von Ulsch 275, 739, 772, II 387, von Lunge 279, von Schlösing-Grandeau-Wagner 281, II 385, Chromatmethode 282, Quarzmethode 282, Best. in Misch- u. Abfallsäuren 295, für Explosivstoffe II 466, Best. in Wasser 733, nach Schulze-Tiemann 736, 772, nach Marx-Trommsdorff 736, im Boden 805, in Wein III 498.
Salpetersäurefabrikation 269, Betriebskontrolle 285.
Salpetersaures Ammoniak II 695.
Salpetersaures Kali, Natron etc., s. Kalisalpeter, Chilisalpeter etc.
Salpetrige Säure, Einfluss auf Methylorange 71, Best. in Misch- u. Abfallsäuren 294, in Nitrose 304, Nachw. kleiner Mengen 316, Best. kleiner Mengen in Schwefelsäure II 321, in Luft 694, in Wasser 728, 772, in Nitriten s. d.
Salz s. Kochsalz.
Salzsäure, Betriebskontrole 354, Austrittsgase der Kondensation 354, beim Hargreaves-Verfahren 355, Eigenschaften 356, Volumgewichte 357, Verunreinigungen 358, Best. der zur Zersetzung von Braunstein erforderlichen Menge 426, Nachw. von freier S. in Chlorlaugen 428, in Deacongasen 431, 435, in Luft 702, s. a. Chloride.
Salzsoolen 340.
Sambesi-Indigoblau III 860, 944.
Sambesischwarz III 860, 942.
Samenrüben III 278.
Sand in Thon 509, 513, 518, 639, für Glasfabrikation 564, in Futtermitteln II 449.
Sandarak III 190.
Sandelholz III 954.
Santiago-Neugelb III 1016.
Santonin III 710.
Santorinerde 621.
Sapokarbol II 755.
Saturationsgase in Zuckerfabriken III 353.
Sauerstoff, Best. durch Bunte-bürette 192, II 566 im Orsat-App. 197, in Leuchtgas II 547, 599, in Gay-Lussac-Gasen 297, in Trinkwasser 749, in Abwässern 779, in Eisen II 102, in Kupfer II 223, aktiver S. in Braunstein 422.
Schaffgotsch's Lösung 456, 509.

Schaumwein III 527.
Scheibler's Calcimeter 605, III 304, Aschenbestimmung III 312, Aräometer für Stärke III 382.
Scheidekalk III 352.
Scheideschlamm III 317.
Scheidung von Gold u. Silber II 150, 155.
Schellacklösung als Denaturirungsmittel III 426.
Scherben von Thonwaaren 535.
Schiefer, bituminöser, Prüfung auf Oele III 32, Dachschiefer 546.
Schiefertheer III 32.
Schiessbaumwolle, siehe Nitrocellulose.
Schiesspulver, s. Schwarzpulver, rauchloses Pulver.
Schilling's App. zur Best. des spec. Gew. von Gasen II 650.
Schlacken von Eisenprocessen II 30, von Eisen II 104, von Kupfer II 211, von Blei II 268.
Schlämmapparate von Schulz u. Schöne 639, von Kühne 795.
Schlempe III 421.
Schlempenkohle 477, vom Strontianitverfahren III 343.
Schlempenpottasche 481.
Schlösing-Grandeau-Wagner's Verf. zur Best. von Salpetersäure 281, II 385, Analyse von Nitrocellulose II 478.
Schmelzbarkeit des Thons s. pyrometrische Prüfung.
Schmelzöfen zum Probiren von Metallen II 107.
Schmelzpunkt von Fetten III 102, 125, 127.
Schmiermittel, Eintheilung III 38, mineralische III 40, Farbe, Fluorescenz, Konsistenz III 40, Viskosität III 41, App. von Engler III 41, 48, Gefriervermögen III 49, Verdampfbarkeit III 54, Flammpunkt III 56, Brennpunkt III 61, optisches Drehungsvermögen III 62, Lichtbrechung III 63, Ausdehnungskoëfficient III 63, spec. Gewicht III 63, Geh. an Säure und freiem Alkali III 63, an Harz III 66, Verharzung III 67, Angriff auf Lagermetall III 67.
Geh. an Wasser III 68, Asche III 69, Seife III 69, fetten Oelen III 71, Harzöl III 73, an anderen Oelen III 74, Kautschuk III 74, Nitronaphtalin III 75, Leim III 76, suspend. Stoffen III 77, Asphalt etc. III 77, Ceresin III 78, Raffinirungsgrad III 78.
Fette Schmiermittel III 78, konsistente S. III 79.
Schnitzel, ausgelaugte III 316.
Schroeder's Best. von Gerbstoff III 563, 572, Extraktionsapp. III 566.
Schrot III 269.
Schüttgelb III 1018.
Schützenberger's Prüfung auf Sauerstoff in Wasser 752.
Schulze-Tiemann's Best. von Salpetersäure in Wasser 736, II 478.
Schwarze Farben, unorganische II 784.
Schwarz für Wolle N 4 B III 849.
Schwarzkupfer II 231.
Schwarzpulver II 475.
Schwarzwerden von Tinte III 627, 641.
Schweinfurter Grün II 775.
Schwefel, Prüfung 238, Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff 240, Gasschwefel 242, II 663, für Explosivstoffe II 465, für Ultramarin II 794.
Best. in Gasen 220, in Kohlen 226, 367, in Rohschwefel 240, in Gasschwefel 242, II 663, in Schwefelkies 244, in Zinkblende 256, in Abbränden von Schwefelkies 260, von Blende 262, Verlust im Kammerprocess 302, Best. in Sodarückstand 382, in Dachschiefer 547, im Boden 806, in Eisenerz II 28, 43, in Eisen II 92, kolorimetrisch II 99, in Kupferstein etc. II 213, in Handelskupfer II 224, Schwarzkupfer II 231, Werkblei II 267, Handelswismuth II 278, Handelszink II 318, Nickel II 337, Schwarzpulver II 475, Leuchtgas II 615, Benzol II 780, Ultramarin II 800, Leuchtpetroleum III 21, fetten Oelen III 113, Kautschuk III 222, Faktis III 233, Hopfen III 536.
Schwefel, flüchtiger in Erzen, Best. 242.
Schwefelarsenverbindungen für Gerberei III 586.
Schwefelblumen 242.
Schwefelcalcium in Knochenkohle III 351.
Schwefelchlorür III 223, 243, in Faktis III 235.
Schwefeldioxyd, Best. in Röstgasen 263, flüssiges 269, s. a. schweflige Säure.
Schwefelhaltige Farbstoffe III 923.
Schwefelkies 244, trockene Methoden 247, Best. von Arsen 250, Kupfer 253, Blei, Zink 255, Abbrände von S. 260, S. im Dachschiefer 547, in Kalkstein 612.
Schwefelkohlenstoff III 711, in Benzol II 730, Löslichkeit von Schwefel in S. 240.
Schwefellaugen 382.
Schwefelnatrium, Anal. III 585, Best. in Rohsoda 371, in Handelssoda 403, s. a. Sulfidschwefel.
Schwefelregeneration n. Mond 382, nach Chance u. Claus 384.
Schwefelsäure, Fällung mit Chlorbaryum 246, 613, Best. der gebundenen durch Maassanalyse 248, in Misch- und Abfallsäuren 294, spec. Gewichte 308, Temperaturkorrektion dafür 313, Verunreinigungen 314, 315, Siedpunkte 314, Schmelzpunkte 315, gasförmige Verunreinigungen 315, Best. in Schwefelsäure des Handels 321, für Sulfatfabrikation 351, für Explosivstoffe II 467.
Nachw. in Salzsäure 358, in Wasser 715, 760, Boden 806, Essig III 462, Wein III 476, 492, 511, Gerbbrühen III 599, Weinsäurelaugen III 731.
— rauchende 328, spec. Gewicht 328, Prüfung 331.
Schwefelsäurefabrikation, Betriebskontrolle 296, Untersuchung der Gase 296.
Schwefelsäurekammern s. Bleikammern.
Schwefelsäuremischung zur Prüfung von Gespinnstfasern III 1026.

Schwefelsaures Ammoniak II 437, 691.
Schwefelsaures Kali s. Kaliumsulfat.
Schwefelsaures Natron s. Sulfat u. Natriumsulfat.
Schwefelung des Hopfens III 356, der Gerste III 542.
Schwefelverbindungen, organ. im Leuchtgas II 613.
Schwefelwasserstoff, Verhalten gegen Lackmus 65, gegen Methylorange 68, gegen Phenolphtalein 75, Best. neben SO_2 385, Best. in Claus-Gasen 385, Luft 701, Abwässern 777, Leuchtgas II 609, Gaswasser II 679, Acetylen II 707, Wein III 507, 523.
Schwefelwasserstoffabsorption, Prüfung der Gasreinigungsmasse auf S. II 659.
Schweflige Säure u. Salze, Titriren mit Methylorange 71, mit Jodlösung 108, 109, Best. in Röstgasen 268, in Lösungen 268, in Schwefelsäure 316, in Oleum 335, in Salzsäure 362, Handelssoda 403, Luft 702, Zucker III 332, Wein III 492, 522, Hopfen III 536, Gerste III 542, Bier III 551.
Best. neben Thiosulfat 377, neben Schwefelwasserstoff 385.
Schweissechtheit von Farbstoffen III 826.
Schwimmer für Büretten 48, für Chamäleon 48, 97.
Secale cornutum III 198.
Seger's Differentialmanometer 160, pyrometrische Kegel 168, 530.
Seide, Unterscheidung von Wolle III 1033, von Wolle u. Baumwolle III 1037, Untersuchung der beschwerten S. III 1038, Unterscheid. von echter u. wilder S. III 1044, mikroskop. Bild III 1045.
— künstliche III 1049, Unterscheidung von Naturseide III 1052.
— Ausfärbungen auf III 821.
Seidenbaumwolle III 1046.
Seidengrau III 815, 932.
Seife, Titriren mit Methylorange 72, Analyse III 130, Probenahme III 131, Best. von Wasser III 131, anorganischen Füllmitteln III 132, Gesammtfett und Alkali III 133, freies Alkali u. freie Fettsäuren III 136, Neutralfette III 136, Stärke, Glycerin, Alkohol, Zucker, Dextrin III 137, Prüfung der darin enthaltenen Fettsäuren III 138.
Nachw. in Schmierölen III 69, 77, 82, in fetten Oelen III 117.
Seifenechtheit von Farbstoffen III 825.
Seifenlösung zur Härtebestimmung 709.
Seignettesalz III 732.
Selen in Rohschwefel 240, Schwefelsäure 316, Glas 383, in Kupfer II 229, Wismuth II 278.
Senegalgummi II 523, 524.
Senföl in Rapskuchen II 453, Best. des Isosulfocyanallyls in S. III 263.
Senfpapier III 208.
Senfsamen III 198.
Setocyanin III 879, 940.
Setoglaucin III 880, 940.
Shoddy III 1044.
Siemens' Pyrometer 172.
Sikkative III 169.
Silber II 113, Erze II 114, trockene Proben II 114, Ansiedeprobe II 115, Tiegelprobe II 119, Kupellation von Werkblei II 123, kombinirte Blei- und Silberprobe II 127, kombinirte nasse u. trockene Silberprobe II 127, Balling's maassanal. Best. II 128, vollständige Analyse von Silbererzen II 139, Versilberungsflüssigkeiten II 141, Unterscheidung des Silbers von silberähnlichen Legirungen II 144.
Silberbäder II 141.
Silberlegirungen II 129, trock. Proben II 130, Vorprobe II 131, Hauptprobe II 132, nasse Proben II 133, Gay-Lussac's Methode II 133, Volhard's Methode II 138, gew. Abscheidung des Silbers II 139, Trennung von Silber u. Kupfer II 247.
Silberlösung zum Titriren von Chloriden 114.
Silbernitrat II 376.
Silberraffinirschlacke II 274.
Silicium in Eisen II 53, in Kupfer II 236, Bronze II 244, Zink II 319, Aluminium II 349.
Smalte II 335, 769.
Soda, calcinirte 391, Titriren 393, 404, Handelsgrade 397, Gewichtsprüfung 398, spec. Gewicht 398, vollständige Analyse 401, Eigensch. der Handelssoda 405, chemisch reine 407, für Glasfabrikation 567, für Ultramarin II 794.
Soda, kaustische, Betriebskontrolle 387, Salze 388, Bodensatz 388, Kalkschlamm 389, Natronlaugen 411, Probenahme 411, chemische Prüfung 412.
— krystallisirte 409.
Sodafabrikation, Betriebskontrolle für Leblancsoda 368, für Ammoniaksoda 386, vgl. Rohsoda, Rohsodalauge.
Sodamutterlaugen 378.
Sodarückstand 380.
Solidgrau III 925.
Solidgrün III 877, 906.
Solidsäureeosin III 896.
Solidviolett III 912.
Sonnengelb III 871.
Sorbinroth III 964.
Soxhlet's Extraktionsapp. III 129, Best. von Zucker in Rüben III 272, Asbestfilter III 282, Best. von Invertzucker III 290.
Specifisches Gewicht, Best. bei Fetten u. Oelen III 100, Tabelle III 125, 127, von Harzen III 183, Kautschukwaaren III 244, ätherischen Oelen III 253, Zuckerlösungen III 294, Branntwein III 444, Füllmassen III 326, Melasse III 333, Kartoffeln (Stärkebest.) III 376.
Speisen II 212, 213.
Spektroskopische Untersuchung der Farbstoffe III 968, 972.
Spindelmethode für Gerbstoffbest. III 573.
Spirituosen III 434.
Spiritus, Nachw. in ätherischen Oelen III 265, Fabrikation III 391, Rohmaterialien III 391 (s. Stärke), Unters. von rohem und rektificirtem III 422, 442, Best. des Alkohols s. d.
Spirituslampen 38.
Spratzen II 125.

Sprengel's App. zur Best. des spec. Gewichtes III 101.
Sprenggelatine, Stabilitätsprobe II 496, s. a. Dynamit.
Spritblau III 886.
Spriteosin III 894.
Stabilitätsprobe für Explosivstoffe III 492.
Stärke III 377, mikr. Unters. III 378, Best. des Wassers III 382, Unters. auf Säure III 386, Klebfähigkeit III 387, Verunreinigungen und Verfälschungen III 387, für Zündwaaren II 519.
Nachw. in Papier III 617, Futtermitteln II 452, Kartoffeln III 352, 391, 393, Best. durch Inversion III 369, 391, 392, durch spec. Gew. der Kartoffeln III 370, durch Diastase III 392, durch Hochdruck III 392, unaufgeschlossene in Maischen III 404.
Stärkefabrikation III 367, Rohstoffe III 389, Abfallprodukte III 388.
Stärkelösung 107.
Stärkezucker, unreiner, in Wein III 484, 511.
Stahlmörser 21.
Stammer's Werthzahl III 312, Farbenmaass III 315, Röhre für Best. von Kohlensäure III 353.
Stassfurter Salze 467.
Stative für Büretten 50.
St. Denis-Roth III 855, 964.
Stearinkerzen, Rohmaterial III 140, Ausbeute an Glycerin III 143, Verfälschungen III 145, Ueberwachung des Verseifungsprocesses III 146, Endprodukte III 147.
Steinbrecher 21.
Steinkohle s. Kohle.
Steinkohlenpech s. Pech.
Steinkohlentheer II 709, spec. Gew. II 710, Bestandtheile II 711, spec. Gew. II 712, freier Kohlenstoff II 714, Pechrendement II 714, Destillationsprobe II 715, Betriebskontrolle II 715, chemische Reinigung II 717, Ausbringen an Endprodukten II 718.
Rohprodukte aus S. für Farbenfabrikation III 737, s. a. Benzol, Phenol, Pech etc.
Steinkohlentheeröle in Schmiermitteln III 74.
Steinsalz 342.
Stickoxyd in Kammeraustrittsgasen 301.
Stickoxydul in Kammeraustrittsgasen 302.
Stickstoff, Best. im Azotometer und Gasvolumeter 138, in Kohlen 227, im Boden 807, in Aluminium II 353, Düngmitteln II 379, Salpeter II 385 (s. a. Salpeter), Peruguano II 428, Nitrocellulose II 478.
Organischer in Wasser 776 (s. a. Albuminoid-Ammoniak), im Boden 806, in Maische III 415, in Wein III 505, 523.
Stickstoffsäuren in Kammergasen 299, Nitrose 305, einzelne neben einander 307, in Schwefelsäure 316.
Stinkasant III 192.
Stippen (Stärke) III 387.
Streifenmethode für Tintenprüfung III 630.
Strichprobe für Kohlenstoff in Eisen II 66, für Silber II 131, für Gold II 156.
Strohcellulose in Papier III 614.
Strontianit III 340.
Strontianverfahren (Zuckerfabrikation) III 340, Glühmasse III 341, Rückstand III 342, Salze, Saccharat III 342, Schlempekohle III 343.
Strontiumsalze in Wein III 614.
Strychnin III 712.
Strychnose, Extrakt III 213, Tinktur III 217.
Styrax III 181.
Süssholz in Bier III 553.
Süssstoffe in Bier III 554.
Süssweine III 502, Beurtheilung III 524.
Sulfanilsäure III 712, 777.
Sulfat (Natriumsulfat) 351, 352, für Sodafabrikation 365.
Sulfidschwefel 371, 378, 384, s. a. Schwefelwasserstoff.
Sulfin III 872.
Sulfonazurin III 860, 944.
Sulfonbraun III 860.
Sulfoncyanin III 860, 934.
Sulfoschwarz III 926.
Sulfonsäureblau III 860, 861.
Superphosphat II 422.
Superphosphat-Gyps II 482.
Suspendirte Stoffe in Abwässern 768.

T.

Taboraschwarz III 860, 934.
Talg III 140, für Gerberei III 187.
Talgtiter III 141.
Tannin III 714, 734, zum Gerbstofftitriren III 564.
Tanninheliotrop III 915.
Tanninorange III 836, 950.
Tara für Platintiegel 34.
Tarirwaagen 23.
Tartrazin III 875, 948.
Taschenspektroskop III 970.
Technisch-chemische Analyse, Geschichte 3, Lehrbücher 4, Begriff 5.
Technisch-chemische Untersuchungsmethoden, Eintheilung 6.
Teclubrenner 35.
Tellur in Kupfer II 229, in Wismuth II 278.
Temperaturkorrektion für maassanalytische Gefässe 45, bei Gasanalysen 129, II 560.
Temperaturmessung 164, II 536.
Temperkohle II 67.
Terpentin III 91.
Terpentinöl, Nachw. in fetten Oelen III 267, als Denaturirungsmittel III 425.
Terracotta R III, III 841, Terr. F, III 874, 966.
Tetmajer's Fallramme 660.
Tetrazofarbstoffe III 846, aus Benzidin III 851.
Thalpotasimeter 167.
Theer, s. Steinkohlentheer.
Theer aus Braunkohlen III 33.
Theer, präparirter II 725, 761.
Theer in Kautschuksurrogaten III 237.
Theerdampf in Leuchtgas II 631.
Theerfarbstoffe in Wein III 486, 500, 511.
Theerige Rückstände bei der Mineralöldestillation III 30.
Theerige Stoffe in Salmiakgeist II 687.
Theerprüfer, Lunge's II 762.
Thénard's Blau II 769.
Thermoelektrisches Pyrometer 173.
Thermometer 164.
Thermophon 170.
Thiamingelb III 874.
Thiazime III 908.
Thiazinbraun III 968.
Thiazinroth III 964.
Thiazolfarbstoffe III 872.

Thiazolgelb III 873, 950.
Thierischer Leim, Nachweis in Papier III 617.
Thieröl als Denaturirungsmittel III 425.
Thiochromogen III 872.
Thioflavin III 872, 873, 948, 950.
Thiokarmin III 908, 936.
Thiokatechin III 924, 968.
Thionalbraun III 925.
Thioninblau III 908.
Thiophen II 731, III 739.
Thiosulfat, Best. neben Sulfit und Sulfid 377, 383, in Soda 408, Bikarbonat 414, Gaswasser II 679.
Thiosulfatlösung zum Titriren 110, Haltbarkeit 113.
Thon, Analyse 501, qualitativ 504, Probenahme 505, quantitativ abgekürzter Gang 511, rationelle Analyse 513, pyrometrische Prüfung 519, 528, Thon für Portland-Cement 635, für Ultramarin II 792.
Thone, normale 525, 526.
Thonerde, Verhalten gegen Methylorange 72, in Thonen 500, 506, in schwefelsaurer Thonerde 552, in hydraulischem Kalk 627, in Düngmitteln II 413.
Thonerde, freie, in Thon 511, als Handelswaare 560.
Thonerde, schwefelsaure 551.
Thonerdebeizen 562, III 822.
Thonerdepräparate 548, 550, Betriebskontrolle 549.
Thonerdesalze für Färberei 562.
Thonwaaren 532, physikalische Untersuchung 532, Dichte 533, Porosität 534, Struktur 535, Stärke 536, Abnutzung 537, Festigkeit 538, Wetterbeständigkeit 539, Frostbeständigkeit 540, Feuerbeständigkeit 540, chemische Untersuchung 541, lösliche Salze 543, Säurebeständigkeit 544.
Thorit II 357.
Thoriumnitrat II 359.
Thran III 587.
Thymol III 259, Untersuchung III 718.
Tieftrunck's App. zur Best. von Ammoniak in Leuchtgas II 621, 623.
Tiegel nach Gooch 30.
Tiegelprobe für Silber II 119, Gold II 148, für Schmieröl-Flammpunkt III 59.
Tinkturen III 215.
Tinte III 619, Sorten III 619, Uebersicht nach Beschaffenheit III 620, nach Zweck III 622, Kopirtinte III 623, 649, Normaltinten III 623, Anforderungen an diese III 625, qualitative Prüfung III 629, Streifenmethode III 630, diagnostische Reaktionen III 633, Reaktionen verschiedener Tintensorten III 635, Haltbarkeit im Glas III 646, Bodensatz III 647, Leichtflüssigkeit, Durchschlagbarkeit, Klebrigkeit III 648, Schreibfähigkeit III 649, Identitätsnachweiss III 650, Abgeänderte Normalien III 651.
Titan in Eisen II 55.
Titansäure in Thon 510, in Bauxit 548, 549, in Eisenerz II 4, 28.
Titrirmethoden, s. Maassanalyse.
Toledoblau III 862.
Tolidin III 769.
Toluidin III 747, 754, Best. neben Anilin III 755, 756, beider Toluidine nebeneinander III 757, 758, technische Toluidine III 757.
Toluidinblau III 908, 936.
Toluol III 740.
Toluylenblau III 919.
Toluylenbraun III 968.
Toluylenorange III 853, 952.
Toluylenroth III 856.
Toluylenschwarz III 851.
Torf III 33, Brennwerth 222.
Tragantgummi II 524.
Tragmodul von Kautschukwaaren III 247.
Trass 621.
Traubenzucker III 714, Best. s. Dextrose.
Trebergehalt in Maische III 514, Benutzung III 554.
Treiben von Cement 624, 655.
Tresterwein III 516.
Trichter 29, Heisswasser-T. 30.
Triebkraft der Hefe III 419.
Trillich, Best. von Kohlensäure 742.
Trinkwasser 705, Schädigung durch Abwasser 790, s. a. Wasser.
Triphenylmethanfarbstoffe III 877.
Trisulfonblau III 857, 858, 944.
Trisulfonbraun III 865, 866.
Trisulfonviolett III 857, 944.
Trockenschränke für Rübenuntersuchung III 20.
Trockenthurm, Finkener's II 335.
Trocknen der Filter 32.
Trommsdorff's, Best. von Salpetersäure 736.
Tropäolin als Indikator 77.
Tropäoline III 834, 835, 948.
Tropfsäure (Bleikammern) 302.
Tuchbraun III 853, 964.
Tuchorange III 853, 946.
Tuchroth III 847, 956.
Türkischrothöl III 164.
Twaddell's Aräometer 151.

U.

Ueberchlorsäure zur Kalibestimmung, Darstellung 461, Methode der Anwendung 466, 469, 472, Nachweis s. Perchlorat.
Ueberlaufvorrichtung f. Büretten 52.
Ullgren, Best. von Kohlensäure in Eisen II 64.
Ulsch, Best. von Salpetersäure 275, 739, 772, II 387.
Ultramarin II 791, Rohmaterial II 791, Betriebskontrolle II 796, Rohblau II 797, Handels-U. II 799, Färbkraft II 799. Feinheit II 800, Analyse II 802.
Unionechtbordeaux III 960.
Universalgasvolumeter 147.
Unterchlorige Säure und Hypochlorite 109, Nachw. von freier neben Hypochlorit 450, neben Chlor 451.
Untersalpetersäure, Bestimmung in Salpetersäure 291, Einfluss auf spec. Gew. der Salpetersäure 286.
Unterschwefligsaures Natron, s. Thiosulfat.
Untersuchungsmethoden, siehe Technisch-chemische U.
Unverseifbares in Fetten und Oelen III 115, 118.
Uran II 344, Erze II 344.
Uranacetat-Methode der Thonerdebestimmung 553.
Urangelb II 348.
Uranin III 892, 948.
Uranmethode für Phosphorsäurebestimmung II 392.
Urprüfung für Alkalimetrie 82, 90, s. a. Chamäleon, Jodlösung etc.

V.

Vanadium in Eisenerz II 5.
Vandura-Seide III 1050.
Vanillin III 719.
Vanino's Best. von Chlor in Chlorkalk 447.
Vaselin, Nachw. in Schmieröl III 77, Unters. II 471.
Verbrennung von Gasen, Volumveränderung bei, II 549, Best. von Gasen durch, II 549, Methoden: Explosion II 553, Palladium II 555, Platinabest. II 555, Platinkapillare II 557, Kupferoxyd II 558.
Verbrennungsvorgänge, Untersuchung der, II 533.
Verdampfbarkeit von Schmiermitteln III 54.
Verflüssigungskraft des Grünmalzes III 399.
Vergährungsgrad der Maische III 411, des Bieres III 548.
Vergoldung, Erkennung II 165.
Vergoldungsflüssigkeiten II 154.
Verharzung von Schmiermitteln III 67.
Verholzte Fasern in Gespinnstfasern III 1027.
Vernickelung II 341.
Verseifbares Fett, Bestimmung in Schmiermitteln III 82.
Verseifungszahl von Köttsdorfer III 92, von Henriques III 93, 122, 123, 128, bei Harzen III 180, bei ätherischen Oelen III 256.
Versilberungsflüssigkeiten II 141.
Verwitterbarkeit, siehe Wetterbeständigkeit.
Verzuckerungsgrad d. Maischen III 403, 405.
Verzuckerungskraft des Grünmalzes III 399.
Vesuvin III 833.
Vidal-Farbstoffe III 923.
Vidal-Schwarz III 942.
Viktoriablau III 888, 936.
Viktoriagrün III 877.
Viktoriaschwarz III 932.
Viktoriaviolett III 845, 934.
Violamin III 896, 934.
Violettschwarz III 860, 940.
Viskosimeter, Engler's III 43, vierfaches III 48, Reischauer's III 550.
Viskosität von präparirtem Theer II 761, von Petroleum III 17, von Schmieröl III 41, 51, von Bier III 550.
Vogel & Häffke, Kalibest. 456, II 412.
Volhard's Methode zur Titerstellung von Chamäleon 102, zum Titriren von Silberlösungen und Chloriden 115, II 138, Kupferbestimmung II 206.
Volumbeständigkeit von hydraulischem Kalk 631, von Romancement 633, von Portlandcement 653.
Volumenometer 615, 645.
Volumina von Gasen, Reduktion auf Normalien 129, s. Gasvolume.
Vorlauf von Steinkohlentheer s. Rohbenzol.
Vorrathsflaschen für Normallösungen 50.

W.

Waagen 22, II 112, 113.
Wachse, verschiedene III 149.
Wachskerzen III 148.
Wägeschalen 24.
Wärmemessung 164.
Wärmeprobe für Explosivstoffe II 192, Guttmann's Indikator dafür II 498.
Wärmeverluste bei Rauchgasen 216.
Wagner's Best. der wirksamen Phosphorsäure II 401, s. a. Schlösing.
Walkblau III 916.
Walkechtheit von Farbstoffen III 825.
Walkgelb III 946, 948.
Walkgrün III 907, 952.
Walkorange III 847.
Walkroth III 960.
Wasser, Wirkung auf Glas 576, 580, Untersuchung: physikalisch 705, chemisch 706, Abdampfrückstand 706, Glühverlust 707, Härte 708, Kalk und Magnesia 713, Chlor 714, Schwefelsäure 715, Organische Substanz 715, Chamäleon-Methode von Kubel-Tiemann 717, Ammoniak 722, Albuminoid-Ammoniak 726, Salpetrige Säure 728, Salpetersäure 733, Kohlensäure 742, Sauerstoff 749, Eisen 756, Blei 757, Abwässer (s. d.) der Stärkefabrikation III 389, der Spiritusfabrikation III 390, der Zuckerfabrikation III 353, der Bierbrauerei III 533, der Gerberei III 584, Kesselspeisewasser 759.
Wasserblau III 887; 934.
Wasserdampf, Bestimmung in Deacon-Gasen 437.
Wasserdurchlässigkeit v. Thonwaaren 535, von Cement 673.
Wasserechtheit von Farbstoffen III 825.
Wassergas, App. von Fischer zur Analyse von W. 207, von Orsat-Lunge 198.
Wasserkapacität des Bodens 797.
Wasserstoff, Best. nach Orsat-Lunge 199, nach Hempel mit Palladiumschwamm 205, nach F. Fischer 210, bei Leuchtgasanalyse II 548, 551, 567.
Wasserstoffsuperoxyd, Best. in Luft 692, zur Prüfung von Chamäleon 102, von Jodlösung 107, von Braunstein 423, von Chlorkalk 447.
Wau III 946, 1016.
Weber's App. zur Prüfung von Cement 669.
Weichgummi III 122.
Wein, Untersuchung III 469, Probenahme III 470, Prüfungen III 470, spec. Gewicht III 472, Best. von Alkohol III 472, 511, Extrakt III 473, 529, Mineralbestandtheilen III 476, Schwefelsäure III 476, 492, 511, Säuren III 477, Glycerin III 478, 509, Zucker III 479, 502, Stärkezucker III 484, 511, Farbstoffen in Rothwein III 486, in Weisswein III 500, Weinsäure und Weinstein III 489, Saccharin III 494, Salicylsäure III 495, 510, Arabischem Gummi, Dextrin III 496, Chlor III 497, Phosphorsäure III 497, Salpetersäure III 498, Baryt u. Strontian III 499, 509, Kupfer III 499, Aepfelsäure III 500, Ester III 501, 502, Mannit III 503, Inosit III 503, Dulcin III 504, Abrastol III 505, Aldehyd III 502, Stickstoff III 505, Borsäure III 505, 509, Fluor III 507, Schwefelwasserstoff III 507, Aluminiumsalzen III 509, Kermes-